Ueber den Phtalylacetessigester und über einige Kondensationen desselben mit mehrwertigen Phenolen zu Cumarinderivaten.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

einer

hohen naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt

von

Erwin Siebert
aus Gummersbach

ACAD. LUGD BAT BIBL

Tübingen
Verlag von Franz Pietzcker
1904.

Von der Fakultät angenommen den 26. Oktober 1904.

Druck von G. Schnürlen in Tübingen.

Dem Andenken meines teuren Vaters

in herzlichster Dankbarkeit gewidmet!

Vorliegende Arbeit wurde auf Anraten und unter Leitung des

Herrn Professor Dr C. Bülow

im chemischen Laboratorium der Universität Tübingen ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, auch an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer Herrn Professor Dr C. Bülow für das mir stets erwiesene Wohlwollen und die liebenswürdige Unterstützung bei der Ausführung dieser Arbeit, sowie dem Leiter des hiesigen Instituts, Herrn Professor Dr W. Wislicenus meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Einleitung.

Nach der Entdeckung des Acetessigesters durch Geuther im Jahre 1863 wurden im Jahre 1881 durch W. Schmid und Wittenberg im Nencki'schen Laboratorium zahlreiche Untersuchungen über die Verbindungen desselben mit Phenolen angestellt; jedoch ist die Zugehörigkeit dieser Reaktionsprodukte zur Cumarinreihe erst durch die Arbeiten von v. Pechmann und C. Duisberg im Münchener Laboratorium erkannt worden.

Während seiner letzten Lebensjahre in Tübingen nahm dann v. Pechmann die Untersuchungen über die Cumarinderivate wieder auf, und gelangte man durch Variation der in α-Stellung substituierten Acetessigester und der Phenole in späteren Arbeiten, worunter noch die von C. Bülow und seiner Mitarbeiter zu nennen sind, zu zahlreichen substituierten Cumarinderivaten.

Auf Veranlassung und unter Leitung des Herrn Prof. Dr. C. Bülow war es nun die Aufgabe nachfolgender Arbeit, den Phtalylacetessigester, sowie dessen Reduktionsprodukt, die Benzylacetessigesterorthocarbonsäure näher zu charakterisieren, sowie beider Verhalten mehrwertigen Phenolen gegenüber zu untersuchen.

Theoretischer Teil.

Darstellung und Charakteristik des Phtalylacetessigesters.

Nach einem kurzen Berichte von E. Fischer und H. Koch[1]) entsteht der Phtalylacetessigester, wenn Phtalylchlorid und Natriumacetessigester bei Gegenwart von absolutem Äther aufeinander einwirken nach folgender Gleichung:

$$C_6H_4 \cdot C_2O_2 \cdot Cl_2 + 2\ NaC_6H_9O_3 = 2\ NaCl + C_6H_{10}O_3 + C_6H_4 \cdot C_2O_2 \cdot C_6H_8O_3.$$

Während nun E. Fischer zur Vollendung der Reaktion einige Zeit das Gemisch am Rückflusskühler erwärmt, hat C. Bülow[2]), der sich in einer späteren Arbeit eingehender mit dem Reaktionsprodukte beschäftigte, nachgewiesen, dass die Ausbeute an Phtalylacetessigester eine weit bessere wird, wenn man das Reaktionsgemisch nicht erwärmt, sondern die Temperatur durch Eiskühlung möglichst niedrig hält und es ein bis zwei Tage in einem kalten Raume sich selbst überlässt.

Die Ausbeute an Phtalylacetessigester lässt sich nun noch vermehren, wenn man, anstatt das Gemisch nach Vorschrift direkt mit Wasser zu versetzen, zunächst vom ausgeschiedenen Ester und Kochsalz abfiltriert und die ätherische Mutterlauge längere Zeit stehen oder langsam verdunsten lässt. Es scheidet sich dann noch eine weitere Menge Phtalylacetessigester krystallinisch ab.

---

1) Ber. 16. 651

2) Ann. 236. 184.

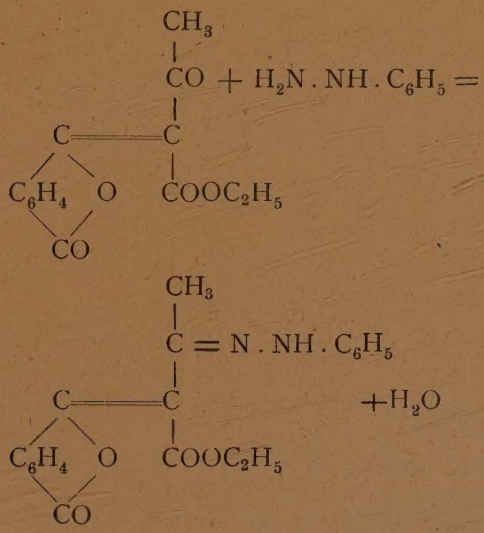
Zum Nachweise der Ketogruppe des Esters wurden Kondensationen ausgeführt mit Phenylhydrazin, Hydrazinhydrat, Hydroxylamin und Semikarbazid.

Ausserdem wurde das Kalisalz des Esters auf sein Verhalten gegen Säuren untersucht.

Einwirkung von Phenylhydrazin auf Phtalylacetessigester.

Auf zweierlei Weise stellte C. Bülow[1]) das Phtalylacetessigesterphenylhydrazon dar, zunächst durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf den Ester, sodann durch schwaches Erwärmen einer alkoholischen Lösung des Esters mit einer wässerigen Auflösung von salzsaurem Phenylhydrazin und essigsaurem Natron.

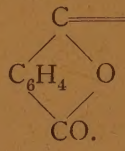
Es entsteht dasselbe nach folgender Gleichung:



Ausser diesem Kondensationsprodukte entsteht, wie C. Bülow an gleicher Stelle nachweist, unter Spaltung des Phtalyl-

1) Ann. 236.

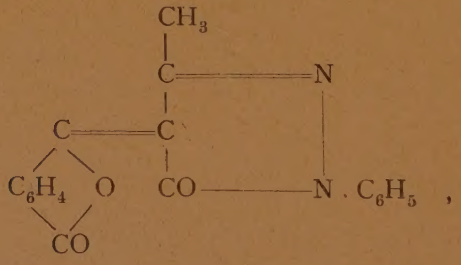
acetessigesters als Nebenprodukt noch ein zweiter Körper, der den Analysen zufolge ein Phtalylphenylhydrazin von folgender Konstitutionsformel ist und bei zu starkem Erhitzen der alkoholischen Lösung entsteht:



Verhalten des Phtalylacetessigesterphenylhydrazons beim Erhitzen mit Schwefelsäure, Eisessig und Essigsäureanhydrid.

Da der Formel des Phtalylacetessigesterphenylhydrazons nach der Gedanke nahe lag, dass dasselbe unter Alkoholaustritt in das entsprechende Pyrazolon umzuwandeln sei, wurde versucht, dieses durch längeres Kochen in Eisessig und Essigsäureanhydrid, sowie durch Erhitzen in konzentrierter Schwefelsäure auf höhere Temperatur, zu erreichen.

In allen drei Fällen erwies sich jedoch die Verbindung als beständig, und führten die angestellten Versuche nicht zu dem erwarteten Pyrazolon:



sondern man erhielt immer wieder das unveränderte Phtalylacetessigesterphenylhydrazon zurück.

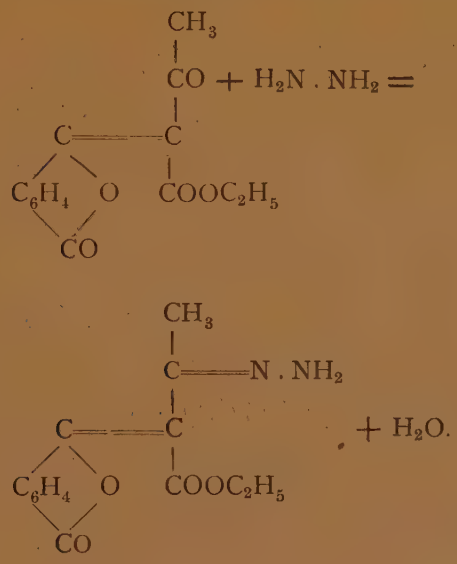
Verhalten des Phtalylacetessigesterphenylhydrazons gegen Barytwasser und Kalilauge.

Gegen Barytwasser bei längerem Erhitzen verhielt sich das Phtalylacetessigesterphenylhydrazon beständig, und gelang

es nicht eine Spaltung desselben zu bewirken. Auch durch Kochen mit Kalilauge wurde dies nicht erreicht. Durch Säuren wurde immer wieder das unveränderte Phenylhydrazon ausgefällt.

Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Phtalylacetessigester.

Analog der Einwirkung von Phenylhydrazin reagiert der Phtalylacetessigester auch mit Hydrazinhydrat. Lässt man dieselben in geeigneter Weise aufeinander einwirken, so entsteht unter Austritt eines Moleküls Wasser nach folgender Gleichung das Phtalylacetessigesterhydrazon:

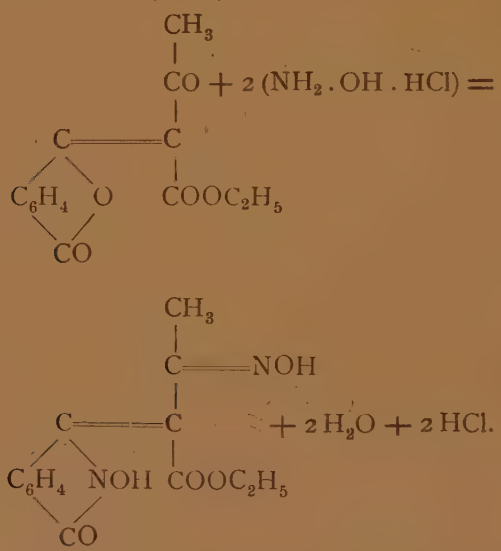


Auch bei dieser Verbindung wurde durch längeres Kochen in Eisessig der erwartete Ringschluss zum Pyrazolon nicht erhalten. Der Körper erwies sich ebenso beständig dagegen wie das Phtalylacetessigesterphenylhydrazon.

Einwirkung von Hydroxylamin auf Phtalylacetessigester.

a. Oxim des Phtalylacetessigesters.

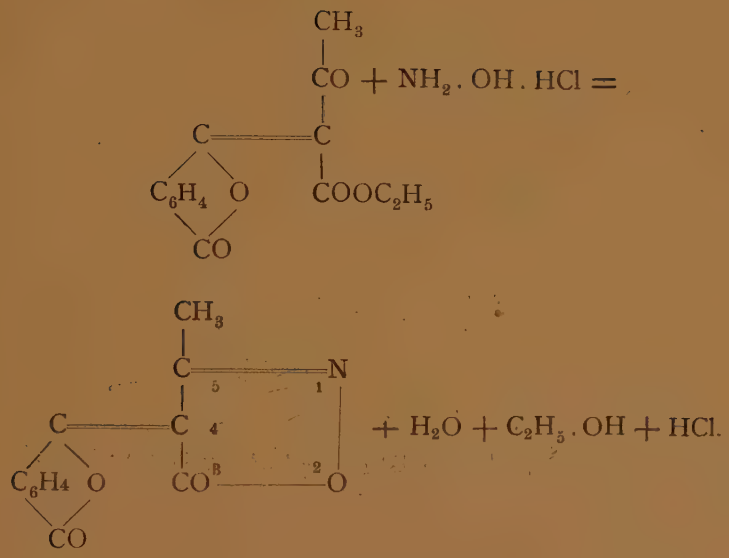
Wenn man salzsaures Hydroxylamin in der Kälte auf den Phtalylacetessigester einwirken lässt, so bildet sich ein Dioxim desselben, und zwar ein Phtalyloximacetessigesteroxim, indem sowohl die Ketogruppe, als auch das Sauerstoffatom der Phtalylgruppe mit Hydroxylamin nach folgender Gleichung reagieren:



b. Isoxazolon des Phtalylacetessigesters.

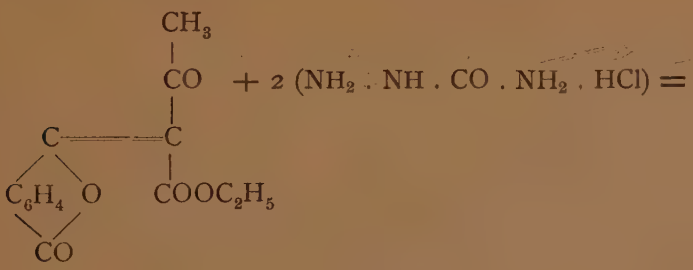
Wird zur Neutralisierung der Salzsäure des Hydroxylaminchlorhydrates nach einer Vorschrift von Schiff[1]) Anilin anstatt Natriumacetat in Anwendung gebracht, so kann man das Isoxazolon des Phtalylacetessigesters, und zwar ein 4-phtalyl-5-methyl- Isoxazolon, nach folgender Gleichung erhalten

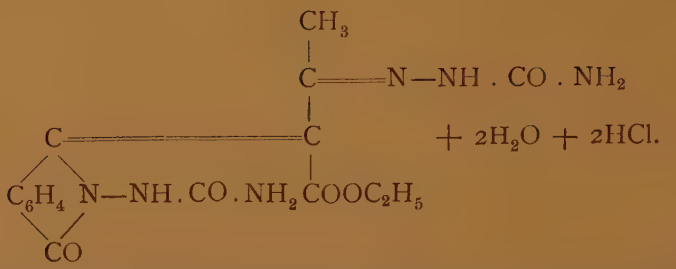
1) Ber. 28, 2731



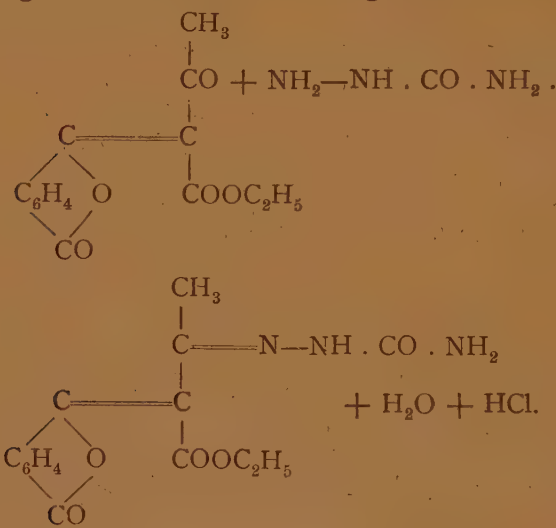
Einwirkung von Semikarbazidchlorhydrat auf Phtalylacetessigester.

Lässt man salzsaures Semikarbazid in geeigneter Weise auf den Ester einwirken, so kann man zwei verschiedene Körper isolieren, die wahrscheinlich so zustandekommen, dass einmal zwei Moleküle Semikarbazid auf den Ester einwirken, indem eins mit der Ketogruppe des Acetessigesters, ein anderes mit dem Sauerstoffatom der Phtalylgruppe reagiert und nach folgender Gleichung ein Disemikarbazon gebildet wird:





ein anderes Mal, indem nur ein Molekül Semikarbazidchlorhydrat auf den Phtalylacetessigester einwirkt und ein Phtalylacetessigestersemikarbazon nach folgender Gleichung bildet:



Verhalten des Kalisalzes vom Phtalylacetessigester gegen Säuren.

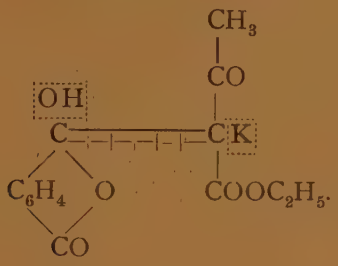
Das sehr hygroskopische Kalisalz, dem H. Koch[1]) folgende empirische Formel zuschreibt:

$$C_{16}H_{18}O_7K_2 = C_{14}H_{12}O_5 + K_2O + C_2H_5 . OH,$$

wird durch Kohlensäure in der Weise zerlegt, dass sich Phtalylacetessigester zurückbildet, und dürfte dem Zustandekom-

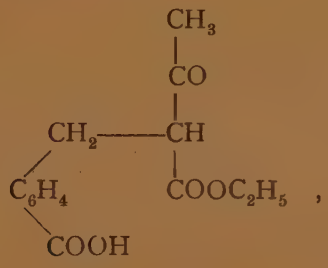
1) vergl. Ann. 236, 187 (C. Bülow).

men des Salzes wohl durch folgende Formel entsprochen werden, unter Aufhebung der doppelten Bindung:



Benzylacetessigesterorthocarbonsäure.

Durch Reduktion des Phtalylacetessigesters mittelst Zinkstaub und Eisessig stellte C. Bülow[1]) eine Verbindung von folgender Konstitutionsformel dar:



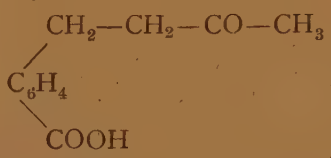
welcher er den Namen „Benzylacetessigesterorthocarbonsäure" beilegt.

Verhalten der Benzylacetessigesterorthocarbonsäure beim Kochen mit verdünnten Säuren.

Wie C. Bülow[2]) bei der Einwirkung von Barytwasser auf die Benzylacetessigesterorthocarbonsäure zeigte, so entsteht auch beim Kochen derselben mit verdünnten Säuren

1) Ann. 236. 190.
2) Ann. 236.

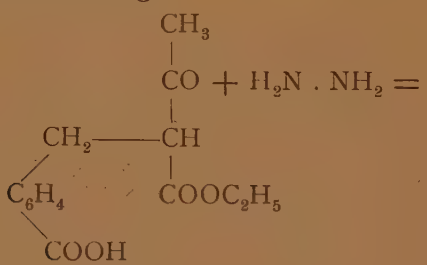
unter Abspaltung der $COOC_2H_5$-Gruppe ein Körper von folgender Zusammensetzung:

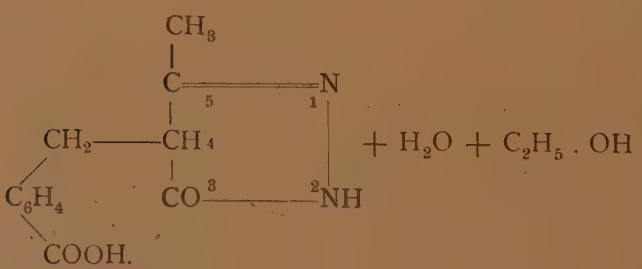


der mithin eine Benzylacetonorthocarbonsäure ist.

Einwirkung von Hydrazinhydrat auf die Benzylacetessigesterorthocarbonsäure.

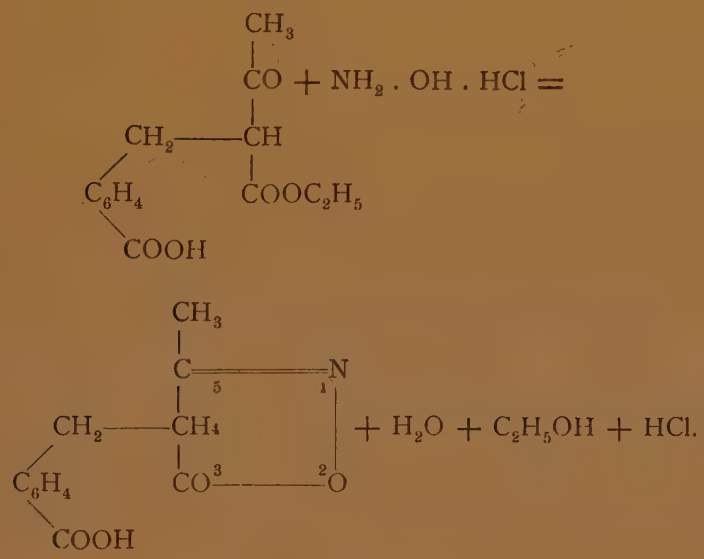
Während bei der Kondensation von Phalylacetessigester mit Hydrazinhydrat der erwartete Ringschluss zum Pyrazolon nicht eintrat, geht dies bei der Kondensation der Benzylacetessigesterorthocarbonsäure mit Hydrazinhydrat sehr leicht vor sich. Es bildet sich bei geeigneter Behandlung das Pyrazolon, und zwar ein 4-benzyl-o-carbonsäure-5-methyl-Pyrazolon, nach folgender Gleichung:





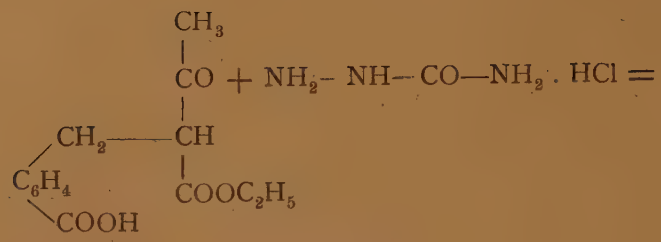
Einwirkung von Hydroxylamin auf die Benzylacetessigesterorthocarbonsäure.

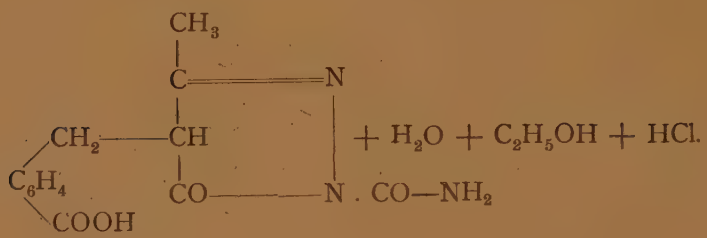
In analoger Weise wie beim Hydrazinhydrat geht auch die Kondensation mit Hydroxylamin unter Wasser- und Alkoholaustritt glatt vor sich. Man erhält das Isoxazolon der Benzylacetessigesterorthocarbonsäure, und zwar ein 4-benzyl-o-carbonsäure-5-methyl-Isoxazolon, nach folgender Gleichung:



Einwirkung von Semikarbazid auf die Benzylacetessigesterorthocarbonsäure.

Auch die Einwirkung von Semikarbazidchlorhydrat auf die Benzylacetessigesterorthocarbonsäure geht wie die vorigen Kondensationen unter Wasser- und Alkoholaustritt vor sich. Es bildet sich auch hier ein Pyrazolon, und zwar ein 2-carbonamid-4-benzyl-o-carbonsäure-5-methyl-Pyrazolon, nach folgender Gleichung:





Kondensationen von Phtalylacetessigester und Benzylacetessigesterorthocarbonsäure mit mehrwertigen Phenolen zu Cumarinderivaten.

v. Pechmann und seine Mitarbeiter bewiesen an einer Reihe von Kondensationen des Acetessigesters selbst und dessen monosubstituierten Derivaten mit mehrwertigen Phenolen, dass sich dieselben unter dem Einfluss von wasserentziehenden Mitteln zu kernsubstituierten Cumarinen vereinigen. Als wasserentziehende Mittel wurden konzentrierte Schwefelsäure, Chlorzink und gasförmige Salzsäure in Anwendung gebracht.

Bei allen diesen Kondensationen spielt das zweite, nicht durch einen Rest ersetzte, labile Wasserstoffatom der Methylengruppe des Acetessigesters eine Hauptrolle, indem der Ester dadurch in der Enolform zu reagieren vermag.

Es war nun höchst interessant zu untersuchen, wie sich der Phtalylacetessigester, der ja so zustande gekommen ist, dass der Phtalsäurerest die beiden Methylenwasserstoffatome

des Acetessigesters ersetzt hat — also ein disubstituierter Ester ist — sich mehrwertigen Phenolen gegenüber verhält.

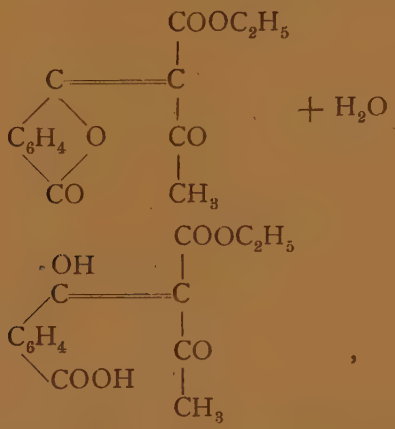
Schon mehrere vergebliche Versuche, disubstituierte Acetessigester mit Phenolen zu vereinigen, sind von v. Pechmann und C. Duisberg[1]) angestellt worden. Dagegen gelang es E. Hanke,[2]) Dimethylacetessigester mit Resorcin zu kondensieren, jedoch ist von ihm die Konstitution des entstandenen Körpers nicht mit Sicherheit nachgewiesen worden. In einer späteren Arbeit versuchte O. Hollerith[3]) in analoger Weise den Diäthylacetessigester mit Resorcin zu kondensieren, doch gelang es ihm nicht, das erwartete Hydrocumarinderivat zu isolieren, sondern er erhielt nur einige wenige Krystalle, die er als α-aethyl-β-methyl-Umbelliferon durch ihren Schmelzpunkt identifizierte, für deren Entstehen er die Unreinheit des von Kahlbaum bezogenen Diäthylacetessigesters verantwortlich macht, indem derselbe Monoäthylacetessigester enthalten haben soll.

Für die Kondensation von Phtalylacetessigester, der ja auch kein labiles Wasserstoffatom besitzt, mit Phenolen, war aber dadurch mehr Aussicht auf Erfolg vorhanden, dass C. Bülow und B. Koch[4]) bei der Kondensation von Phtalylbenzoylaceton mit Resorcin nachgewiesen hat, dass ersteres unter den gegebenen Versuchsbedingungen durch Wasseranlagerung in ein Diketo-Enol überzugehen vermag, welches das zur Kuppelung nötige labile, d. h. zu „rollen" geneigte Wasserstoffatom besitzt.

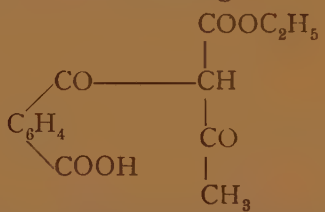
In ganz analoger Weise entsteht nun auch bei der Kondensation von Phtalylacetessigester mit mehrwertigen Phenolen, wobei als letzteres Resorcin gewählt ist, zunächst unter Was-

1) Ber. 16, 2119.
2) Hanke, Inauguraldissertation, Tübingen 1900.
3) O. Hollerith, Inauguraldissertation, Tübingen 1902.
4) Ber. 37, 1967.

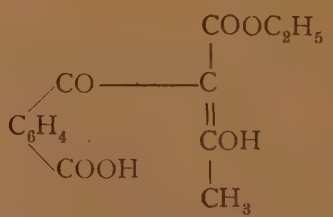
seranlagerung ein nicht fassbarer Keto-Enol-Ester auf folgende Weise:



welchem Körper die Benzoylacetessigesterorthocarbonsäure von folgender Formel zu Grunde liegt:



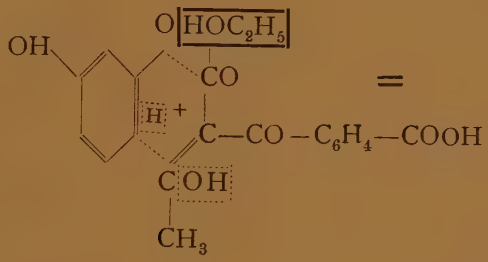
In diesem hypothetischen Zwischenprodukt ist nun das Wasserstoffatom der Methingruppe sehr labil, und vermag der auf diese Weise intermediär entstandene monosubstituierte Acetessigester, indem das labile Wasserstoffatom die der Methylgruppe benachbarte Ketogruppe folgendermassen enolisiert:

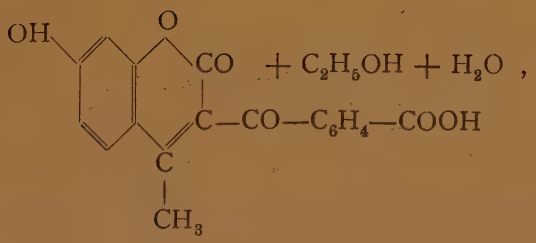


sich mit Resorcin unter Wasser- und Alkoholaustritt zu kuppeln.

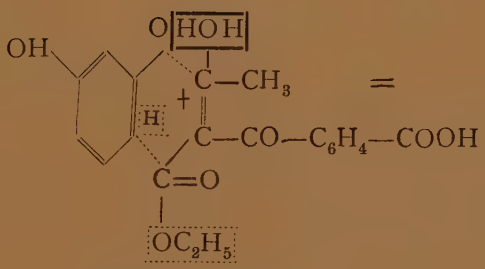
Bei dieser Vereinigung sind nun, folgenden Formeln gemäss, zwei Möglichkeiten vorhanden:

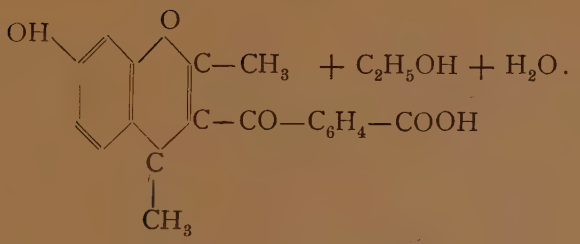
I.





und II.





Tatsächlich geht nun die Kondensation im Sinne der ersten Gleichung vor sich; denn bei der nachfolgenden Spaltung des Körpers durch Verschmelzen mit Ätzkali kann Resacetophenon nachgewiesen werden, was nicht möglich wäre, wenn das Kondensationsprodukt die zweite Konstitutionsformel besässe.

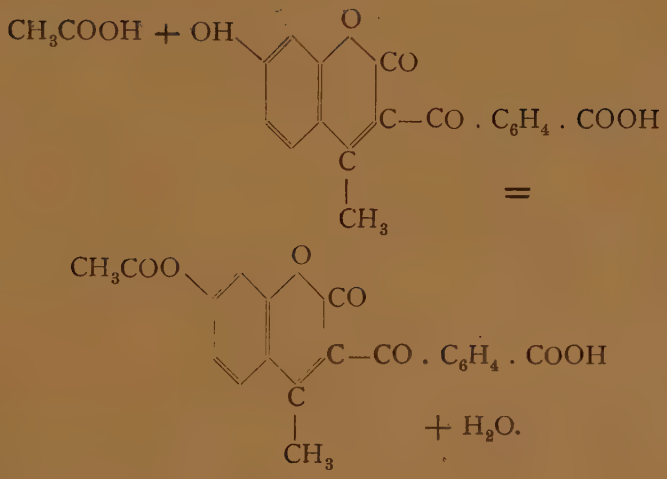
Der aus Phtalylacetessigester und Resorcin entstandene Körper ist also ein 3-benzoylorthocarbonsäure-4-methyl-7-oxy-Cumarin oder, wenn ihm das v. Pechmann dargestellte Umbelliferon zu Grunde gelegt wird, ein α-benzoyl-o-carbonsäure-β-methyl-Umbelliferon.

Seiner Formel gemäss muss nun der entstandene Körper eine Carbonsäure sein, und ausserdem wäre in ihm noch eine Hydroxylgruppe nachzuweisen. Dass beides der Fall ist, erkennt man zunächst an der Leichtigkeit, mit der sich der Körper in verdünnten Alkalien löst und durch Säuren wieder ausfällen lässt, sodann daran, dass er ein Acetylderivat zu bilden vermag. Wie oben schon angedeutet, wurde als letzter Beweis seiner Struktur eine Spaltung durch schmelzendes Kali vorgenommen, da nur so Resacetophenon nachgewiesen werden konnte; denn, wie schon v. Pechmann [1]) beim Umbelliferon zeigte, ist nur durch die Kalischmelze Resacetophenon nachzuweisen, während durch Kochen mit konzentrierter Kalilauge unter vollständiger Abspaltung der Seitenkette Resorcin entsteht.

Acetylderivat.

Lässt man nach einer Vorschrift von C. Liebermann und O. Hörmann [2]) Essigsäureanhydrid auf das α-benzoyl-o-carbonsäure-β-methyl-Umbelliferon einwirken, so entsteht ein Acetylderivat desselben nach folgender Gleichung:

1) Ber. 16 b, 2122.
2) Ber. 11, 1619.



Es entsteht also hier ein 3-benzoyl-o-carbonsäure-4-methyl-7-acetoxy-Cumarin oder ein α-benzoyl-o-carbonsäure-β-methyl-Umbelliferonacetat.

Aufspaltung des α-benzoyl-o-carbonsäure-β-methyl-Umbelliferons durch schmelzendes Ätzkali.

Trägt man die Substanz in kleinen Portionen in eine 4—5fache Menge schmelzendes Ätzkali und wenig Wasser ein und schmilzt die Masse noch einige Zeit zusammen, so bildet sich unter Aufnahme von vier Molekülen Wasser Phtalsäure, Essigsäure und Resorcin, wobei sich die beiden Letzteren teilweise noch umsetzen und Resacetophenon bilden.

Die in Wasser gelöste alkalische Schmelze wird nun zunächst mit verdünnter Salzsäure soweit abgestumpft, dass die Flüssigkeit nur noch schwach alkalisch reagiert und dann bis zur Sättigung Kohlensäure eingeleitet. Durch mehrfaches Ausäthern lässt sich das Resorcin und Resacetophenon fast quantitativ aus der wässerigen Lösung entfernen.

Diese ätherische Lösung wird hierauf, nachdem man sie über Nacht mit Chlorcalcium getrocknet hat, durch Destilla-

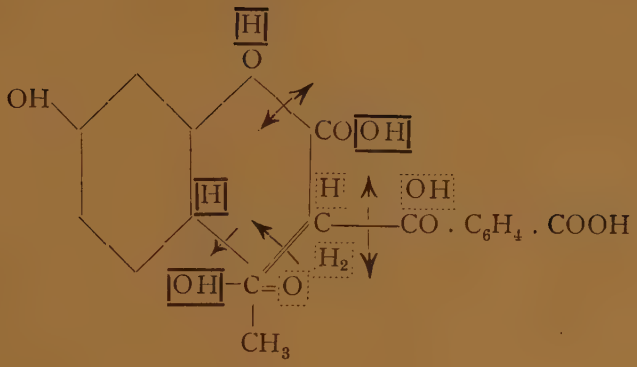
tion vom Äther befreit, wobei eine dunkel gefärbte, dickflüssige Masse zurückbleibt, die über Nacht zu schönen Krystallen erstarrt. Durch Behandeln dieser Masse mit wenig eiskaltem Wasser geht das Resorcin in Lösung, während Resacetophenon zurückbleibt. Die wässerige Lösung des Resorcins wird zur Trockne eingedampft und aus Äther umkrystallisiert, wodurch schöne, grössere Krystalle erhalten werden können, mit denen man zum Identifizieren einige bekannte Reaktionen anstellen kann, und deren Schmelzpunkt mit dem des käuflichen Resorcins vollkommen übereinstimmt.

Das zurückgebliebene Resacetophenon kann man aus heissem Wasser unter Anwendung von Tierkohle rein erhalten und durch seinen Schmelzpunkt nachweisen. Durch geringe Verunreinigungen ist es jedoch noch immer schwach gelb gefärbt.

Die durch Ausäthern von Resorcin und Resacetophenon befreite Lösung wird nach einiger Konzentration auf dem Wasserbade mit verdünnter Salzsäure versetzt, wodurch die Phtalsäure ausgefällt wird, die, abfiltriert und aus wenig heissem Wasser unter Anwendung von Tierkohle umkrystallisiert, schöne weisse Krystalle vom Schmelzpunkt der Phtalsäure liefert.

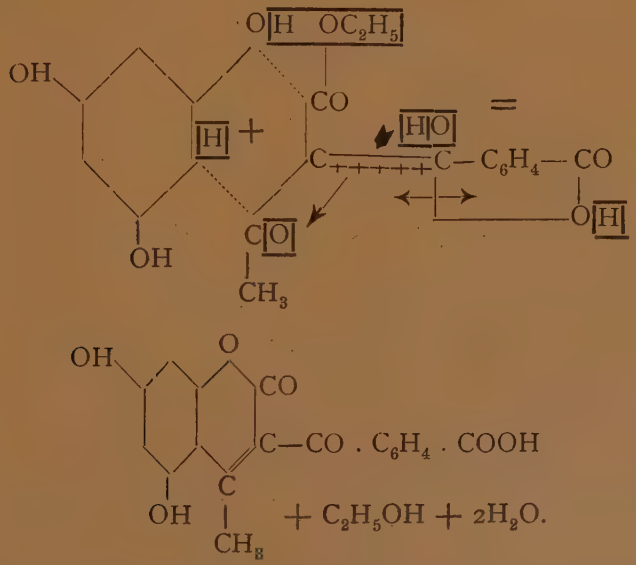
Das Filtrat wird nun mit überschüssiger Natriumcarbonatlösung wieder alkalisch gemacht und vollkommen zur Trockne eingedampft. Den feingepulverten Rückstand zieht man hierauf mehrfach mit heissem absolutem Alkohol aus, wodurch das Natriumacetat in Lösung geht. Nach dem Filtrieren wird der Alkohol wieder abgedampft. Dadurch hinterbleibt ein schwach gefärbter Rückstand, der mit arseniger Säure erhitzt, die Kakodylreaktion giebt, wodurch Essigsäure nachgewiesen ist.

Der Körper ist demnach, wie es in nachfolgendem Schema dargestellt wird, in Resorcin, Resacetophenon, zwei Moleküle Essigsäure und Phtalsäure gespalten worden:



Kondensation von Phtalylacetessigester mit Phloroglucin.

Analog der Einwirkung von Resorcin auf den Phtalylacetessigester wurde auch diejenige mit Phloroglucin ausgeführt. Der Vorgang lässt sich durch folgendes Schema wiedergeben:

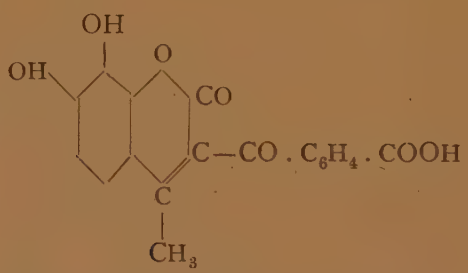


Der entstandene Körper ist also ein 3-benzoyl-ortho-

carbonsäure-4-methyl-5,7-oxy-Cumarin oder ein α-benzoyl-o-carbonsäure-β-methyl-5-oxy-Umbelliferon.

Kondensation von Phtalylacetessigester mit Pyrogallol.

Als letzte Kondensation des Phtalylacetessigesters mit Phenolen wurde Pyrogallol gewählt. Es zeigte sich, dass sich auch hierbei derselbe Vorgang abspielte, wie bei den beiden vorhergehenden Kondensationen. Es bildet sich auch hier zunächst unter Wasseranlagerung, dann unter Alkohol- und Wasseraustritt ein Körper, dem folgende Konstitutionsformel zukommt:



Das Reaktionsprodukt ist demnach ein 3-benzoylortho-carbonsäure-4-methyl-7,8-oxy-Cumarin oder ein α-benzoyl-o-carbonsäure-β-methyl-Daphnetin.

Kondensationen der Benzylacetessigesterortho-carbonsäure mit Phenolen.

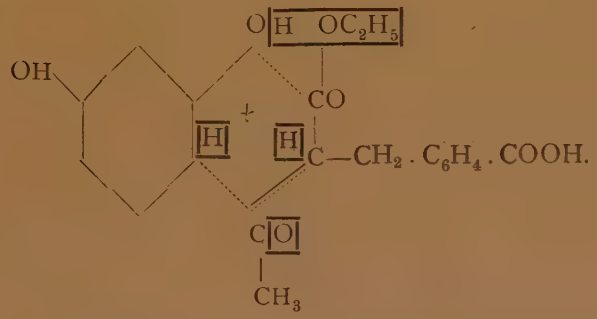
a. Kondensation mit Resorcin.

Auch mit dem Reduktionsprodukt des Phtalylacetessigesters, der Benzylacetessigesterorthocarbonsäure, wurden die analogen Kondensationen ausgefuhrt. Der Zusammenschluss zum Cumarinderivat erfolgte hierbei nur bedeutend leichter als bei der Kuppelung mit dem Phtalylacetessigester, da die Benzyl-acetessigesterorthocarbonsäure ein monosubstituierter Acetessig-

ester ist und als solcher ein labiles Wasserstoffatom in der Nähe der Ketogruppe besitzt, das den Ester befähigt, in der Enolform zu reagieren.

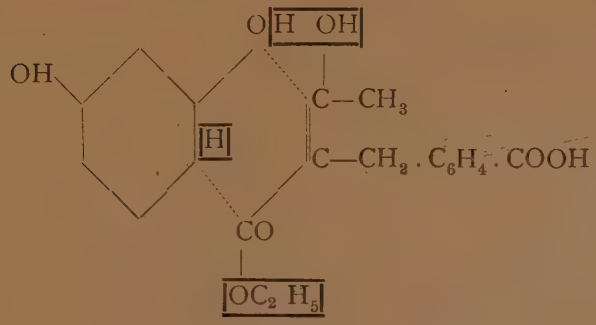
Während die früheren Kondensationsprodukte erst auf Zusatz von Wasser ausfielen, schieden sie sich hier sogleich und in weit besserer Ausbeute ab und zwar schon so rein, dass nur eine einmalige Umkrystallisation aus Alkohol nötig war, um die Substanzen analysenrein zu erhalten.

Die Kondensation der Benzylacetessigesterorthocarbonsäure lässt sich folgendermassen formulieren:



Es entsteht also auch hier ein Cumarinderivat, und zwar ein 3-benzylorthocarbonsäure-4-methyl-7-oxy-Cumarin oder ein α-benzyl-o-carbonsäure-β-methyl-Umbelliferon.

Dass auch hier die Kondensation nach dem vorstehenden Schema stattgefunden hat und nicht nach dem folgenden:

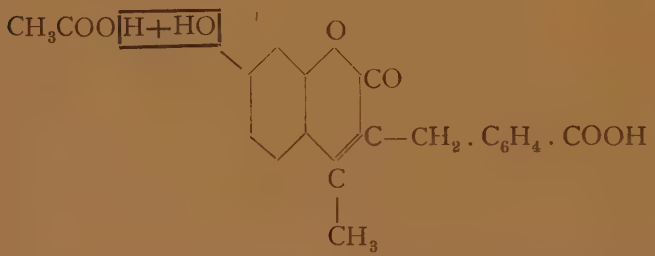


wurde wiederum durch Aufspaltung des Körpers mit schmelzendem Ätzkali bewiesen, indem wiederum Resacetophenon gebildet wurde, was bei letzterer Formulierung nicht möglich wäre.

Dass der Körper eine Carbonsäure ist, erkennt man auch hier wieder an der Löslichkeit desselben in verdünnten Alkalien.

Acetylderivat.

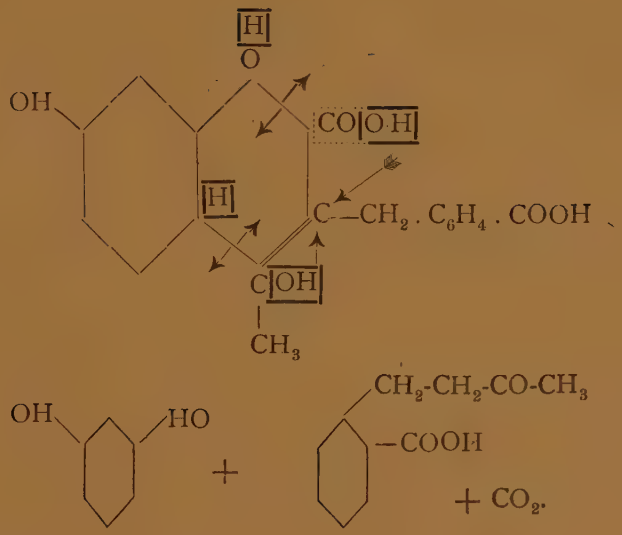
Zum Nachweise der Hydroxylgruppe wurde auch von diesem Körper das Acetylderivat hergestellt. Es entsteht ebenfalls bei geeigneter Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf α-benzyl-o-carbonsäure-β-methyl-Umbelliferon, und lässt sich der Vorgang folgendermassen formulieren:



Der so entstandene Körper ist also ein 3-benzyl-ortho-carbonsäure-4-methyl-7-acetoxy-Cumarin oder ein α-benzyl-o-carbonsäure-β-methyl-Umbelliferonacetat.

Aufspaltung des α-benzyl-o-carbonsäure-β-methyl-Umbelliferons durch zehnprozentige Kalilauge.

Durch Kochen mit 10 prozentiger Kalilauge wird das α-benzyl-o-carbonsäure-β-methyl-Umbelliferon nach folgendem Schema aufgespalten:



Zunächst greift die Spaltung am Äthersauerstoffatom an, indem sie hieraus eine Hydroxylgruppe bildet und der übrigbleibende Hydroxylrest des Wassers die darauffolgende Ketogruppe zur Carboxylgruppe macht, die jedoch sofort Kohlensäure abspaltet, während das freiwerdende Wasserstoffatom derselben zum benachbarten Kohlenstoffatom wandert. Zu gleicher Zeit lagert sich ein zweites Molekül Wasser an unter Sprengung der letzten Bindung des Resorcins mit dem Ester, indem sich letzteres wieder zurückbildet, während sich die übrigbleibende Hydroxylgruppe des Wassers an die benachbarte Ketogruppe anlagert und diese enolisiert. Jedoch kann der Körper in dieser Art nicht gefasst werden; denn das Wasserstoffatom der Enolgruppe wandert zum nächstfolgenden Kohlenstoffatom, und es entsteht so die Ketoform, die beständig ist.

Der entstandene Körper ist eine Benzylacetonorthocarbonsäure, die als solche durch den Schmelzpunkt, sowie durch Einwirkung von Phenylhydrazin, welches damit ein verharzendes Öl liefert, identifiziert werden kann.

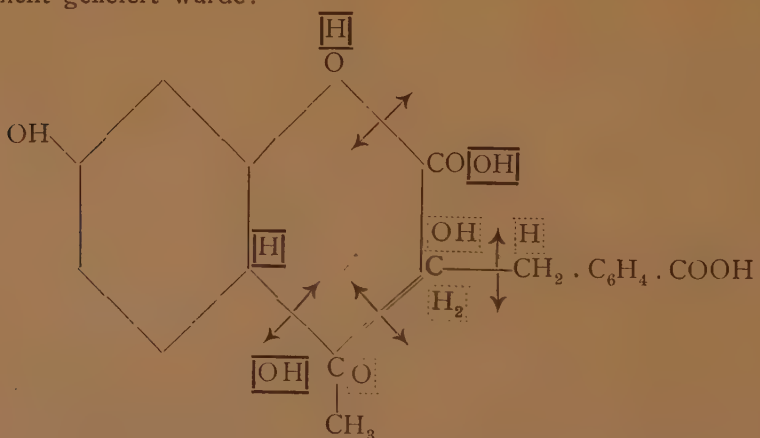
Das entstandene Resorcin liefert wieder die bekannte

Fluoreszenzerscheinung beim Erhitzen mit Phtalsäureanhydrid und die Lackmoïdreaktion.

Aufspaltung des α-benzyl-o-carbonsäure-β-methyl-Umbelliferons durch schmelzendes Ätzkali.

Da durch die Spaltuug mit 10prozentiger Kalilauge die Struktur des α-benzyl-o-carbonsäure-β-methyl-Umbelliferons nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden konnte, da der bei der zweiten Formulierung entstehende Körper dieselben Resultate bei der Aufspaltung mit 10prozentiger Kalilauge liefern könnte so musste auch hier wieder die Kalischmelze in Anwendung gebracht werden, welche in analoger Weise, wie dies schon früher beschrieben, ausgeführt wurde.

Nach folgender Gleichung liess sich bei derselben Resorcin, Resacetophenon, Essigsäure und ortho-Toluylsäure nachweisen, während die ausserdem entstehende Glycolsäure in der Schmelze wahrscheinlich zu Oxalsäure und diese weiter bis zur Kohlensäure oxydiert worden ist, deren Nachweis nicht geliefert wurde:



$$= C_6H_4 \cdot (OH)_2 + CH_3COOH + C_6H_4 \cdot (OH)_2 \cdot COCH_3 +$$

$$+ CH_2 \cdot OH \cdot COOH + C_6H_4 \begin{matrix} CH_3 \\ COOH \end{matrix} .$$

Resorcin, Resacetophenon und Essigsäure wurden wieder auf die bekannte Art und Weise nachgewiesen und identifiziert.

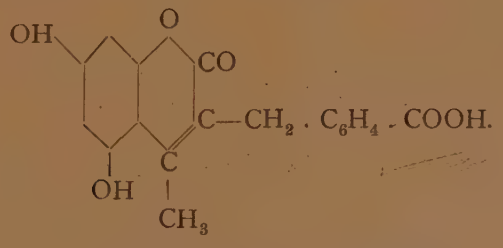
Die entstandene Toluylsäure, welche zum Schluss in der durch verdünnte Salzsäure abgestumpften, aber immer noch alkalischen Flüssigkeit, nach dem Entfernen von Resorcin und Resacetophenon durch Ausäthern, zurückblieb, wurde nach Ansäuren der Lösung mit verdünnter Salzsäure durch mehrmaliges Ausäthern vom Äther aufgenommen und getrennt von der Flüssigkeit. Nach dem Umkrystallisieren aus mit Salzsäure angesäuertem Wasser zeigte sie den verlangten Schmelzpunkt.

Auf die bekannte Weise wurde nun noch in der vom Äther getrennten Lösung die entstandene Essigsäure nachgewiesen, wodurch wiederum die Konstitution des Körpers gemäss ersterer Formulierung nachgewiesen war.

b. Kondensation mit Phlorogluein.

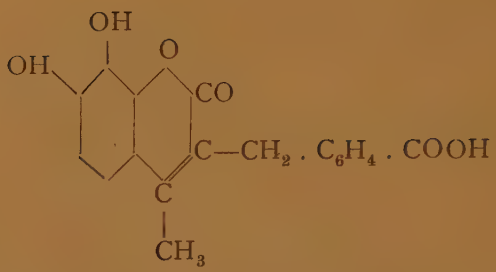
Auch diese Kondensation lieferte nach der bekannten Methode gute Resultate.

Es bildet sich hier nach folgender Formel ein 3-benzyl-orthocarbonsäure-4methyl-5,7-oxy-Cumarin oder ein α-benzyl-o-carbonsäure-β-methyl-5-oxy-Umbelliferon:



c. Kondensation mit Pyrogallol.

Zum Schluss wurde auch noch die Kondensation mit Pyrogallol vorgenommen, die einen Körper von folgender Konstitution lieferte:



Es ist also ein 3-benzylorthocarbonsäure-4-methyl-7,8-oxy-Cumarin oder ein α-benzyl-o-carbonsäure-β-methyl-Daphnetin.

Experimenteller Teil.

Darstellung des Ausgangsmaterials. [1])

In einem ca. 2 Liter fassenden Rundkolben mit weitem Halse werden 5,8 gr von Krusten befreites Natrium in Drahtform in 1 Liter absoluten Äther hineingepresst, worauf man 32,5 gr über Chlorcalcium getrockneten Acetessigester auf einmal hinzufügt. Der Äther gerät dadurch in gelindes Sieden, welches man durch Erhitzen des Kolbens am Rückflusskühler auf dem Wasserbade noch verstärkt und so lange fortsetzt, bis alles Natrium in Lösung gegangen ist, was mehrere Stunden in Anspruch nimmt. Es scheidet sich nach dieser Zeit der Natriumacetessigester als weisses Krystallpulver ab. Nach dem Erkalten der Mischung lässt man unter Eiskühlung und Anwendung eines Wasserrührwerks 25,4 gr Phtalylchlorid mittelst eines Tropftrichters langsam hinzufliessen, wodurch sich die Natriumverbindung in eine gelbe, stellenweise rotgefärbte Masse verwandelt.

Das Reaktionsgemisch wird nun einige Tage an einem kühlen Orte sich selbst überlassen, bevor man es weiter verarbeitet. Auf dem Boden des Gefässes hat sich nun ein Gemenge, das grösstenteils aus Phtalylacetessigester und Kochsalz besteht, abgesetzt.

Man filtriert jetzt ab und wäscht den Niederschlag zur Entfernung des Kochsalzes wiederholt mit Wasser aus. In der wässerigen Lösung des Kochsalzes ist nach Fischer und

1) vergl. C. Bülow, Ann. 236.

Koch[1]) ausserdem noch ein Körper gelöst, der dem Wasser eine intensiv rote Farbe verleiht, aber wegen seiner geringen Menge nicht weiter untersucht worden ist. Auf dem Filter ist nun der rohe Phtalylacetessigester als eine schwach gelb gefärbte Masse zurückgeblieben, und wird derselbe durch Kochen mit Eisessig und Umkrystallisieren daraus in farblosen, rhombischen Krystallen erhalten. Die Ausbeute beträgt ca. 50 % der Theorie.

Aus der zuerst abgesaugten, ätherischen Lösung scheidet sich nach längerem Stehen oder schneller beim Verdunsten des Äthers noch eine weitere Menge Phtalylacetessigester ab.

Verhalten des Phtalylacetessigesterphenylhydrazons beim Erhitzen mit Schwefelsäure, Eisessig und Essigsäureanhydrid.

1 gr des nach Vorschrift von C. Bülow[2]) dargestellten Phtalylacetessigesterphenylhydrazons wird in 25 cbcm konzentrierter, reiner Schwefelsäure längere Zeit auf 175° erhitzt. Nach einiger Zeit schlägt die rötliche Farbe, mit der sich der Körper in Schwefelsäure löst, in rotbraun um. Giesst man nach dem Erkalten der Lösung dieselbe auf Eis, so fällt ein weisser krystallinischer Körper aus, dessen Schmelzpunkt nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 235—237° liegt.

Die Ausbeute ist nahezu der des angewandten Phenylhydrazons gleich, und ist nachstehender Analyse zufolge das Phenylhydrazon unverändert zurückerhalten worden.

Bestimmung des C- und H-Gehaltes.

0,0971 gr Substanz gaben 0,2435 gr CO_2 und 0,0459 gr H_2O

---

[1]) Ber. 16. 651.
2) Ann. 236.

d. i. für C_{20} H_{18} N_2 O_4:

gefunden:	berechnet:
C = 68,39%	68,57%
H = 5,29%	5,14%

Bestimmung des N-Gehaltes.[1])

0,0836 gr Substanz gaben 6,0 cbcm N bei 16° Temperatur und 736 mm Barometerstand.

d. i. für obige Formel:

gefunden:	berechnet:
N = 8,21%	8,0%

Ebenso erhält man nach dem Kochen von je 1 gr Phtalylacetessigesterphenylhydrazon in Eisessig und Essigsäureanhydrid einen Körper, der nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig sich identisch erweist mit dem angewandten Phenylhydrazon, und ist auf diese Weise nicht erreicht worden, das Phtalylacetessigesterphenylhydrazon in das entsprechende Pyrazolon umzuwandeln.

Verhalten des Phtalylacetessigesterphenylhydrazons gegen Alkalien.

a. Gegen Barytwasser.

1 gr Phtalylacetessigesterphenylhydrazon wird mit 100 cbcm kaltgesättigtem Barytwasser übergossen und $^1/_2$ Stunde am Rückflusskühler damit gekocht. Der Körper löst sich beim Kochen auf. Nach dem Erkalten der Lösung leitet man Kohlensäure ein, bis aller überschüssige Baryt als Carbonat ausgefällt ist und filtriert darauf. Das Filtrat versetzt man so lange mit verdünnter Salzsäure, als sich noch ein Niederschlag bildet. Der abfiltrierte weisse, krystallinische Körper zeigt aus Alkohol umkrystallisiert den Schmelzpunkt 233—234° und die Krystallform des Phtalylacetessigesterphenylhydrazons.

1) Sämtliche N-Bestimmungen sind, wo nicht anders angegeben, unter Anwendung von 50prozentiger Kalilauge ausgeführt worden.

b. Gegen 30prozentige Kalilauge.

Wie gegen Barytwasser, so verhält sich auch 1 gr des Phenylhydrazons gegen 100 cbcm 30prozentiger Kalilauge beim Kochen. Versetzt man die erkaltete und mit Wasser verdünnte Lösung mit verdünnter Salzsäure, so erhält man das Phtalylacetessigesterphenylhydrazon wieder unverändert zurück.

Dass wirklich das Phenylhydrazon zurückerhalten worden ist, zeigen die folgenden Stickstoffbestimmungen, welche sowohl mit dem nach dem Kochen mit Barytwasser als auch mit dem nach dem Kochen mit Kalilauge erhaltenen Körper ausgeführt worden sind.

Bestimmung des N-Gehaltes.

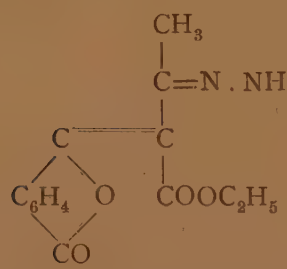
I. 0,1032 gr Substanz gaben 7,3 cbcm N bei 18° Temperatur und 729 mm Barometerstand.

II. 0,168 gr Substanz gaben 12,4 cbcm N bei 24° Temperatur und 740 mm Barometerstand.

d. i. für $C_{20}H_{18}N_2O_4$:

	gefunden:		berechnet:
	I.	II.	
N =	7,96%	8,26%	8,0%

Phtalylacetessigesterhydrazon.



Zu einer Lösung von 6 gr Phtalylacetessigester in 25 cbcm Eisessig gibt man vorsichtig 3,6 gr. (etwas mehr als die berechnete Menge) einer 50prozentigen Hydrazinhydratlösung und kocht ca. 1 Stunde lang am Rückflusskühler. Nach ungefähr einer halben Stunde scheidet sich das Reaktions-

produkt in reichlicher Menge krystallinisch ab. Nach dem Erkalten wird abfiltriert, ausgewaschen und die so erhaltenen weissen, feinen Nädelchen aus Eisessig umkrystallisiert. Aus der Mutterlauge erhält man auf Wasserzusatz noch eine weitere Menge. Der erhaltene Körper zeigt einen Schmelzpunkt, der ca. bei 300° liegt und nicht genau bestimmt werden kann mit dem gewöhnlichen Schmelzpunktbestimmungsapparat, da die Schwefelsäure vorher ins Sieden gerät.

Das Phtalylacetessigesterhydrazon kann aus Eisessig analysenrein erhalten werden. Es ist unlöslich in Wasser, dagegen löslich in Alkohol und Eisessig.

Seine Analyse liefert folgendes Resultat:

Bestimmung des C- und H-Gehaltes.

0,1400 gr Substanz gaben 0,314 gr CO_2 und 0,0661 gr H_2O.

d. i. für $C_{14}H_{14}O_4N_2$:

gefunden:	berechnet:
C = 61,17%	61,31%
H = 5,29%	5,11%

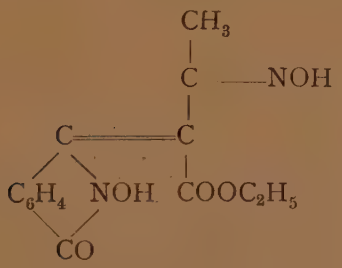
Bestimmung des N-Gehaltes.

0,1180 gr Substanz gaben 10,8 cbcm bei 18° Temperatur und 729 mm Barometerstand.

d. i. für obige Formel:

gefunden:	berechnet:
N = 10,30%	10,22%

Phtalyloximacetessigesteroxim.



2 gr Phtalylacetessigester werden in möglichst wenig Eisessig in der Wärme gelöst und zu dieser Lösung eine solche von 0,6 gr Hydroxylaminchlorhydrat und 1 gr gepulvertes Natriumacetat in möglichst wenig Wasser hinzugefügt. Nach einiger Zeit, oft erst nach einigen Tagen, scheidet sich ein Körper in langen, spitzen, weissen Nadeln ab, der aus Alkohol umkrystallisiert bei 224° schmilzt. Die Reaktion verläuft nur günstig, wenn die Einwirkung bei nicht zu hoher Temperatur stattfindet. Die Ausbeute ist nicht besonders gut. Der Analyse zufolge ist der Körper ein Phtalyloximacetessigesteroxim, so entstanden, dass ein zweites Molekül Hydroxylamin mit dem Sauerstoffatom der Phtalylgruppe in Reaktion getretreten ist. Der neue Körper ist unlöslich in Wasser, Äther und Ligroïn und löslich in Alkohol und Eisessig, woraus er sich leicht rein erhalten lässt.

Bestimmung des C- und H-Gehaltes.

0,201 gr Substanz gaben 0,4259 gr. CO_2 und 0,0893 gr H_2O, d. i. für $C_{14}\ H_{14}\ O_5\ N_2$:

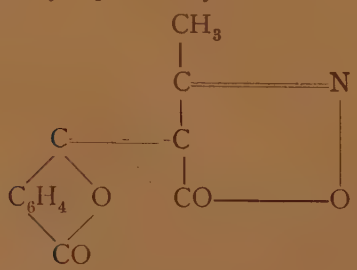
gefunden:	berechnet;
C = 57,78%	57,93%
H = 4,98%	4,83%

Bestimmung des N-Gehaltes.

0,1021 gr Substanz gaben 8,8 cbcm N bei 23° Temperatur und 740 mm Barometerstand

gefunden:	berechnet:
N = 9,68%	9,65%.

4-phtalyl-5-methyl-Isoxazolon.



Ändert man die Einwirkung von salzsaurem Hydroxylamin auf Phtalylacetessigester in der Weise ab, dass man nach einer Methode von Schiff[1]) eine äquimolekulare Menge von Phtalylacetessigester und Anilin mit einer konzentrierten wässerigen Lösung von Hydroxylaminchlorhydrat zusammenbringt, wodurch unter Erwärmen Lösung eintritt, so kann man erreichen, dass man das Isoxazolon des Phtalylacetessigesters, und zwar das 4-phtalyl-5-methyl-Isoxazolon erhält. Schüttelt man nach dem Erkalten die Lösung mit Äther aus, so hinterlässt derselbe ein Öl, das bald erstarrt, während in der wässerigen Lösung salzsaures Anilin enthalten ist. Das erstarrte Produkt, das in ziemlich guter Ausbeute das Isoxazolon ist, krystallisiert aus Eisessig in weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 203°, die folgendes Analysenresultat ergeben:

Bestimmung des C- und H-Gehaltes.

0,1809 gr Substanz gaben 0,4158 gr CO_2 und 0,0516 gr H_2O
d. i. für $C_{12} H_7 O_4 N$:

	gefunden:	berechnet:
C =	62,68%	62,88%
H =	3,19%	3,06%

Bestimmung des N-Gehaltes.

I. 0,1193 gr Substanz gaben 7,0 cbcm N bei 25° Temperatur und 736 mm Barometerstand.

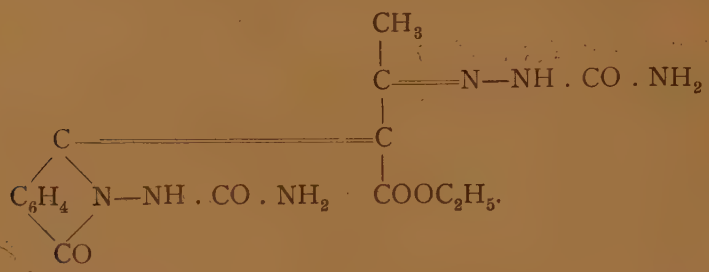
II. 0,0981 gr Substanz gaben 5,7 cbcm N bei 27° Temperatur und 736 mm Barometerstand.

d. i. für obige Formel:

	gefunden:		berechnet:
	I.	II.	
N =	6,51%	6,40%	6,11%

1) Ber. 28, 2731.

Phtalylsemikarbazonacetessigestersemikarbazon.

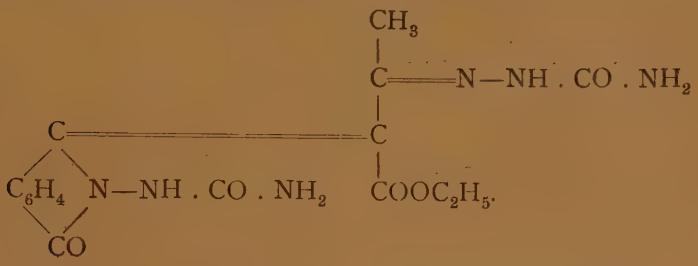


Eine Lösung von 4,5 gr Semikarbazidchlorhydrat in möglichst wenig Wasser und eine Lösung von 4,5 gr gepulvertem Kaliumacetat in Alkohol werden einige Minuten am Rückflusskühler gekocht, worauf man vom abgeschiedenen KCl abfiltriert und das Filtrat zu einer alkoholischen Lösung von 9 gr Phtalylacetessigester hinzugibt. Das Gemisch kocht man nun eine halbe Stunde lang am Rückflusskühler. Nach einiger Zeit scheidet sich ein in feinen weissen Nadeln krystallisierender Körper aus, dessen Menge sich beim Erkalten noch vermehrt.

Das abfiltrierte Reaktionsprodukt kann aus Alkohol umkrystallisiert werden und besitzt dann einen Schmelzpunkt, der bei 245—246° liegt. Es ist in verdünnten Alkalien in der Kälte sehr leicht mit gelber Farbe löslich, die aber nach kurzer Zeit wieder verschwindet. Durch Zusatz von Säuren lässt sich der Körper unverändert wieder ausfällen; Kohlensäure ist jedoch zu schwach hierzu. Setzt man zu der verdünnten Lösung einen Tropfen Phenolphtaleïn und erwärmt gelinde, so verschwindet die Rotfärbung wieder, welche Phenolphtaleïn hervorgerufen hat.

Die Verbrennungen des Körpers lassen auf den Eintritt zweier Moleküle Semikarbazid schliessen, doch sind keine mit einer aufgestellten Formel gut übereinstimmende Resultate erhalten worden. Am besten stimmen die Analysen auf fol-

gende Formel, für deren Annahme man auch durch eine nachfolgende Titration berechtigt zu sein scheint:



Bestimmung des C- und H-Gehaltes.

0,0968 gr Substanz gaben 0,1871 gr CO_2 und 0,0353 gr H_2O

d. i. für $C_{16}H_{18}O_5N_6$:

	gefunden:	berechnet:
C =	52,7%	51,33%
H =	4,1%	4,81%

Bestimmung des N-Gehaltes.

I. 0,1177 gr Substanz gaben 24,1 cbcm N bei 15° Temperatur und 722 mm Barometerstand.

II. 0,1126 gr Substanz gaben 22,65 cbcm N über 30prozentiger Kalilauge bei 14° Temperatur und 722 mm Barometerstand.

d. i. für obige Formel:

	gefunden:		berechnet:
	I.	II.	
N =	23,06%	22,5%	22,5%

Bestimmung des Phtalylsemikarbazonacetessigestersemikarbazons durch Titration mit 1/10 n Kalilauge.

Eine genau abgewogene Menge des Körpers suspendiert man in Wasser und titriert mit 1/10 n Kalilauge bei 60° Temperatur unter Anwendung von Phenolphtaleïn als Indikator.

Die Titrationen ergaben folgende Resultate:

I. 1,094 gr Substanz mit $^1/_{10}$ n Kalilauge titriert, erforderten 54,7 cbcm Lauge.

II. 0,4710 gr Substanz erforderten von derselben Lauge 23,6 cbcm.

Für $C_{16}H_{18}O_5N_6$ müssten nach Berechnung verbraucht werden:

I. 0,3276 gr KOH und II. 0,1410 gr KOH, und es sind in Wirklichkeit verbraucht worden:

I. 0,3086 gr KOH und II. 0,1245 gr KOH.

Es lässt sich auf diese Weise der Körper also nicht genau bestimmen, doch kann man aus der Titration ersehen, dass zwei Moleküle an der Bildung desselben teilgenommen haben.

Aus dieser alkalischen Lösung wird nun durch Zusatz von verdünnter Salzsäure das Phtalylsemikarbazonacetessigestersemikarbazon unverändert wieder ausgefällt, was sich aus seinem Schmelzpunkte, der bei 245° liegt, und aus der nachfolgenden Stickstoffbestimmung ergibt:

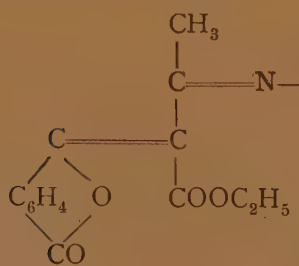
Bestimmung des N-Gehaltes.

0,1039 gr Substanz gaben 21,2 cbcm N bei 16,4° Temperatur und 734 mm Barometerstand.

d. i. für $C_{16}H_{18}O_5N_6$:

gefunden:	berechnet:
N = 23,2%	22,5%.

Phtalylacetessigestersemikarbazon.



Verdünnt man das Filtrat vom Disemikarbazon des Phtalylacetessigesters noch mit viel Wasser und lässt über Nacht stehen, so scheidet sich ein gelblich gefärbter Körper ab, der aus Eisessig in langen gelben Nadeln umkrystallisiert werden kann und bei 188—189° schmilzt. Er ist in verdünnten Alkalien in der Kälte fast unlöslich. Seine Analyse lässt ihn als ein Phtalylacetessigestersemikarbazon erkennen und gibt folgendes Resultat:

Bestimmung des C- und H-Gehaltes.

0,1301 gr Substanz gaben 0,2705 gr CO_2 und 0,058 gr H_2O d. i. für $C_{15} H_{15} O_5 N_3$:

	gefunden:	berechnet:
C =	56,70%	56,78%
H =	4,99%	4,73%.

Bestimmung des N-Gehaltes.

0,0942 gr Substanz gaben 11,2 cbcm N bei 18° Temperatur und 722 mm Barometerstand.

d. i. für obige Formel:

	gefunden:	berechnet:
C =	13,25%	13,25%.

Verhalten des Kalisalzes vom Phtalylacetessigester gegen Säuren.

2 gr des nach Vorschrift von Fischer und Koch[1]) mittelst methylalkoholischem Kali dargestellten Kalisalzes werden in möglichst wenig Wasser gelöst, worauf man Kohlensäure bis zur Sättigung in die Lösung einleitet. Die anfangs gelbe Flüssigkeit färbt sich allmählich rot, und es scheidet sich ein weisser krystallinischer Körper ab, der aus Alkohol in wasserhellen Krystallen erhalten wird und bei 124—125° schmilzt. Der Analyse zufolge ist der Körper Phtalylacet-

1) vergl. C. Bülow, Ann. 236, 187.

essigester, und dürfte das Kalisalz wohl so zustande gekommen sein, dass sich KOH an den Ester angelagert hat in der Weise, wie es schon im Vorhergehenden schematisch dargestellt wurde.

Bestimmung des C- und H-Gehaltes.

0,1511 gr Substanz gaben 0,3501 gr CO_2 und 0,0444 gr H_2O d. i. für $C_{10}O_6H_4$:

gefunden:	berechnet:
C = 63,19%	63,16%
H = 3,29%	3,16%.

Verhalten der Benzylacetessigesterorthocarbonsäure beim Kochen mit verdünnten Säuren.

1 gr Benzylacetessigester-o-carbonsäure, die nach Vorschrift von C. Bülow[1]) durch Reduktion von Phtalylacetessigester mit Zinkstaub und Eisessig hergestellt worden ist, wird mit 100 cbcm verdünnter Salzsäure (1 : 4) eine halbe Stunde am Rückflusskühler gekocht. Vor dem Sieden der Flüssigkeit schmilzt die Benzylacetessigesterorthocarbonsäure zu Öltröpfchen zusammen, die dann bei längerem Erhitzen der Flüssigkeit allmählich in Lösung gehen. Nach dem Erkalten scheidet sich ein in langen, feinen, analysenreinen Nadeln krystallisierender weisser Körper ab. Die Ausbeute beträgt ca. 60% der Menge des angewandten Esters.

Der erhaltene Körper besitzt den Schmelzpunkt 113 bis 114°, ist in heissem Wasser, sowie in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht löslich und der nachfolgenden Analyse gemäss eine Benzoylacetonorthocarbonsäure, von denselben Eigenschaften, wie sie C. Bülow[2]) auf andere Weise erhalten und beschrieben hat. Mit salzsaurem Phenylhydrazin und gepulvertem Natriumacetat in wässeriger Lösung zusammen gebracht, tritt alsbald Verharzung ein.

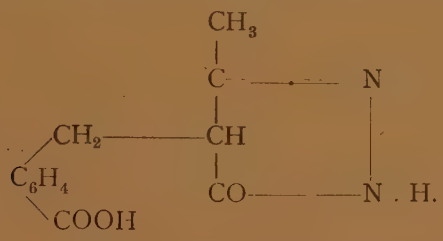
1) Ann. 236. 190.
2) Ann. 236. 292.

Bestimmung des C- und H-Gehaltes.

0,1121 gr Substanz gaben 0,2812 gr CO_2 und 0,063 gr H_2O d. i. für $C_{11}H_{12}O_3$:

gefunden:	berechnet:
C = 68,41%	68,74%
H = 6,30%	6,25%.

4-benzyl-o-carbonsäure-5-methyl-Pyrazolon.



2 gr Benzylacetessigesterorthocarbonsäure werden in 15 cbcm Eisessig gelöst und 0,9 gr Hydrazinhydratlösung vorsichtig hinzugefügt. Die Mischung erwärmt sich hierbei ziemlich stark. Zur Vollendung der Reaktion wird nun noch etwa 10 Minuten lang am Rückflusskühler erhitzt. Nach kurzem Erwärmen fällt schon ein weisser Körper aus, der sich bei weiterem Kochen der Flüssigkeit und darauffolgendem Erkalten noch vermehrt.

Aus Eisessig sowie Alkohol lässt sich das entstandene 4-benzyl-o-carbonsäure-5-methyl-Pyrazolon in schönen weissen Krystallen vom Schmelzpunkt 254° erhalten. Die Ausbeute ist fast theoretisch.

Zur Analyse kann der Körper auf dem Wasserbade getrocknet werden, und ist er nach kurzem Liegen im Exsikkator geeignet zur Verbrennung.

Seine Analyse gab folgende Resultate:

Bestimmung des C- und H-Gehaltes.

0,175 gr Substanz gaben 0,3972 gr CO_2 und 0,0827 gr H_2O

d. i. für $C_{12} H_{12} O_3 N_2$:

gefunden:	berechnet:
C = 61,90%	62,07%
H = 5,29%	5,17%.

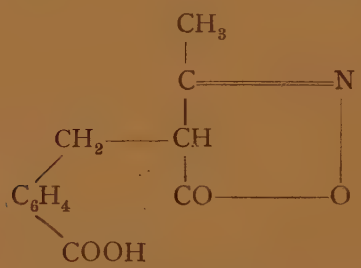
Bestimmung des N-Gehaltes.

0,2587 gr Substanz gaben 28,1 cbcm N bei 14,5° Temperatur und 719 mm Barometerstand.

d. i. für obige Formel:

gefunden:	berechnet:
N = 12,20%	12,07%.

4benzylorthocarbonsäure-5methyl-Isoxazolon.



0,8 gr salzsaures Hydroxylamin werden zusammen mit 0,6 gr gepulvertem Natriumacetat in möglichst wenig Wasser gelöst und zu einer Lösung von 2 gr Benzylacetessigester-o-carbonsäure in wenig Eisessig hinzugegeben. Zur Vollendung der Reaktion kocht man noch einige Zeit am Rückflusskühler und setzt zu der erkalteten Lösung etwas Wasser hinzu. Es scheidet sich bald ein krystallinischer Körper in feinen weissen Nadeln ab, der sich beim Stehen der Flüssigkeit über Nacht noch vermehrt. Die Ausbeute ist ebenfalls eine nahezu quantitative. Das so entstandene Isoxazolon der Benzylacetessigester-o-carbonsäure ist unlöslich in Wasser, dagegen leicht löslich in Eisessig und Alkohol, woraus es auch leicht analysenrein umkrystallisiert werden kann. Der Schmelzpunkt liegt bei 173°. Beim längeren Liegen des Körpers färbt er

sich, besonders an den Wandungen des Aufbewahrungsgefässes, gelblich, und ist es wohl möglich, dass er allmählich aus der Keto- in die Enolform übergeht.

Zur Analyse kann der Körper aus Alkohol umkrystallisiert werden.

Bestimmung des C- und H-Gehaltes.

0,1333 gr Substanz gaben 0,3015 gr CO_2 und 0,0582 gr H_2O.

d. i. für $C_{12}\ H_{11}\ O_4\ N$:

gefunden:	berechnet:
C = 61,68%	61,80%
H = 4,89%	4,72%

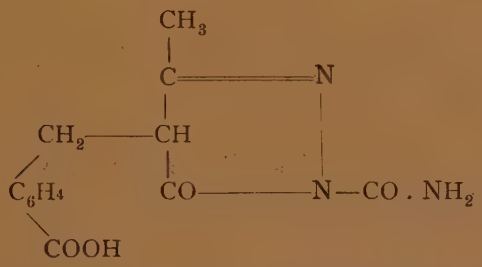
Bestimmung des N-Gehaltes.

0,1579 gr Substanz gaben 8,6 cbcm N bei 24° Temperatur und 740 mm Barometerstand.

d. i. für obige Formel:

gefunden:	berechnet:
N = 6,09%	6,01%

2-carbonamid-4-benzylorthocarbonsäure-5-methyl-Pyrazolon.



Zu einer Lösung von 0,9 gr Semikarbazidchlorhydrat in absolutem Alkohol wird eine solche von 1 gr gepulvertem Kaliumacetat in Alkohol hinzugegeben und die Mischung etwa 10 Minuten lang am Rückflusskühler gekocht, worauf man vom abgeschiedenen KCl abfiltriert und das Filtrat zu einer

Lösung von 2 gr Benzylacetessigesterorthocarbonsäure in Alkohol hinzugibt. Man kocht jetzt noch einige Zeit am Rückflusskühler, wodurch sich ein in weissen Nadeln krystallisierender Körper abscheidet, dessen Menge nach dem Erkalten und Verdünnen mit Wasser noch zunimmt und den Analysen zufolge ein 2carbonamid-4-benzyl-o-carbonsäure-5-methyl-Pyrazolon ist.

Der neue Körper ist unlöslich in Wasser, löslich dagegen in Alkohol und Eisessig, welche Lösungsmittel auch zum Umkrystallisieren geeignet sind. Sein Schmelzpunkt liegt bei 181°, jedoch wird der Körper nach dem Schmelzen wieder fest und zersetzt sich über 200° erhitzt allmählich. Zur Analyse ist der Körper zweimal aus Alkohol umkrystallisiert worden.

Bestimmung des C- und H-Gehaltes.

I. 0,1167 gr Substanz gaben 0,2414 gr CO_2 und 0,0531 gr H_2O.
II. 0,1154 gr Substanz gaben 0,2387 gr CO_2 und 0,0498 gr H_2O.

d. i. für $C_{13}\ H_{13}\ O_4\ N_3$:

	gefunden:		berechnet:
	I.	II.	
C =	56,41%	56,41%	56,73%
H =	5,10%	4,83%	4,73%

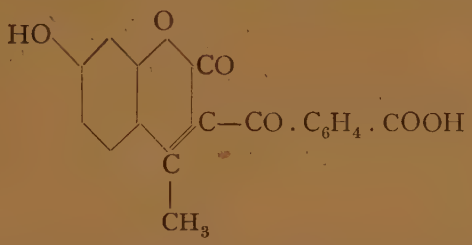
Bestimmung des N-Gehaltes.

0,0957 gr Substanz gaben 13,1 cbcm N bei 24° Temperatur und 739 mm Barometerstand.

d. i. für obige Formel:

gefunden:	berechnet:
N = 15,30%	15,29%

α-benzoylorthocarbonsäure-β-methyl-Umbelliferon.



Man löst 2 gr Phtalylacetessigester und 0,95 gr Resorcin in der entsprechenden Menge Eisessig unter schwachem Erwärmen auf und leitet in die Mischung zum Schluss unter Eiskühlung, gut getrocknetes Salzsäuregas bis zur Sättigung ein, was mehrere Stunden in Anspruch nimmt. Nach einiger Zeit wird die schwach gefärbte Lösung dunkler und dunkler und schliesslich tiefbraun, doch scheidet sich auch bei längerem Stehen in einem kalten Raume nichts ab. Erst auf Zusatz von Äther und Reiben der Gefässwände mit einem Glasstabe oder auf Zusatz von überschüssigem Wasser scheidet sich ein gelb gefärbter Körper ab, dessen Schmelzpunkt nach dem Trocknen im Exsikkator bei ersterem nicht genau zu beobachten ist, wohingegen letzterer bei ungefähr 175°—180° zu liegen scheint.

Beide Körper lassen sich aus Eisessig und Alkohol, ersterer jedoch sehr schwer umkrystallisieren. Am besten löst man den Körper ein bis zweimal in Eisessig und fällt ihn durch Wasser wieder aus. Man erhält dadurch einen weissen amorphen Körper, der dann aus Alkohol oder Eisessig umkrystallisiert werden kann.

Die Ausbeute ist bei Anwendung kleiner Quantitäten verhältnismässig besser ausgefallen als wenn grössere Mengen angewandt wurden; aber immerhin war dieselbe nicht besonders zufriedenstellend.

Aus Alkohol krystallisiert das α-benzoyl-o-carbonsäure-β-methyl-Umbelliferon in schönen weissen Krystallen, deren

Schmelzpunkt bei 180° liegt. Es ist unlöslich in Wasser, Äther, Ligroïn und Benzol, löslich dagegen in Eisessig, Alkohol und verdünnten Alkalien. Mit konzentrierter Schwefelsäure entsteht eine gelbe Lösung, die schwach blaugrün fluoresziert. Aus seiner Lösung in verdünntem Natriumcarbonat fällt der Körper auf Zusatz von verdünnter Salzsäure wieder aus.

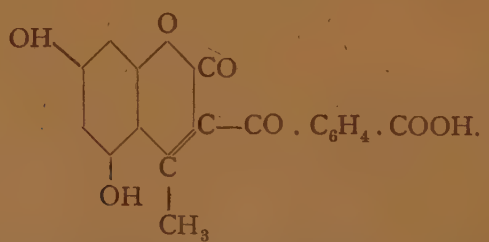
Zur Analyse wurde der aus Eisessig umkrystallisierte Körper im Trockenschrank gut getrocknet, und gab die Analyse desselben nach einigem Liegen im Exsikkator folgendes Resultat:

Bestimmung des C- und H-Gehaltes.

0,1515 gr Substanz gaben 0,3699 gr CO_2 und 0,0532 gr H_2O d. i. für $C_{18}H_{12}O_6$:

gefunden:	berechnet:
C = 66,58%	66,66%
H = 3,93%	3,70%.

α-benzoylorthocarbonsäure-β-methyl-5-oxy-Umbelliferon.



Wie mit Resorcin, so lässt sich auch die Kondensation von Phtalylacetessigester mit Phloroglucin ausführen, und zwar kommen auf 2 gr Phtalylacetessigester ca. 1,1 gr (etwas mehr als die berechnete Menge) Phloroglucin.

Die Ausbeute dieses Körpers, der ein α-benzoyl-o-carbonsäure-β-methyl-5-oxy-Umbelliferon ist, ist besser als die des ersten Körpers. Auch lässt er sich viel leichter aus Alkohol umkrystallisieren. Sein Schmelzpunkt liegt bei 257 bis

258°. Das Reaktionsprodukt zeigt dieselben Eigenschaften in Bezug auf seine Löslichkeit wie das erstere, besitzt aber keine Fluoreszenzerscheinungen.

Die Analyse des im Trockenschrank und Exsikkator getrockneten Körpers zeigt folgendes Resultat:

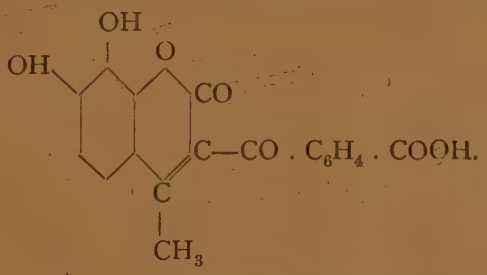
Bestimmung des C- und H-Gehaltes.

I. 0,154 gr Substanz gaben 0,3584 gr CO_2 und 0,0548 gr H_2O
II. 0,0959 gr Substanz gaben 0,2233 gr CO_2 und 0,0295 gr H_2O

d. i. für $C_{18} H_{12} O_7$:

	gefunden:		berechnet:
	I.	II.	
C =	63,47%	63,50%	63,53%
H =	3,99%	3,45%	3,53%.

α-benzoylorthocarbonsäure-β-methyl-Daphnetin.



In analoger Weise wird auch die Kondensation von 4 gr Phtalylacetessigester mit 2,2 gr Pyrogallol ausgeführt, und liefert dieselbe ein α-benzoyl-o-carbonsäure-β-methyl-Daphnetin, das aus Alkohol oder Eisessig umkrystallisiert den Schmelzpunkt 260° besitzt.

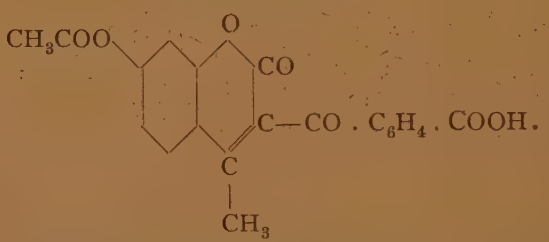
Dieser Körper ist ebenfalls unlöslich in Wasser, Äther, Ligroïn und Benzol, leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Aceton und verdünnten Alkalien. Seine Analyse liefert nach dem Trocknen des Körpers im Trockenschrank und einigem Liegen im Exsikkator folgende Resultate:

Bestimmung des C- und H-Gehaltes.

0,241 gr Substanz gaben 0,562 gr CO_2 und 0,0767 gr H_2O d. i. für $C_{18}H_{12}O_7$:

gefunden:	berechnet:
C = 63,59%	63,53%
H = 3,57%	3,53%.

α-benzoylorthocarbonsäure-β-methyl-Umbelliferonacetat.



1 gr wasserfreies, frisch geschmolzenes Natriumacetat werden in 10 cbcm Eisessig in der Wärme gelöst und zu einer Lösung von 0,5 gr α-benzoyl-o-carbonsäure-β-methyl-Umbelliferon in 3—4 gr Essigsäureanhydrid hinzugegeben. Die Mischung wird darauf am Rückflusskühler einige Minuten erhitzt, filtriert und mit wenig Wasser versetzt. Nach einiger Zeit scheidet sich das Acetylderivat krystallinisch ab, das aus Eisessig umkrystallisiert bei 152° schmilzt.

Das entstandene α-benzoyl-o-carbonsäure-β-methyl-Umbelliferonacetat ist unlöslich in Wasser und Äther, löslich dagegen in Alkohol, Eisessig und Essigäther. Seine Analyse liefert folgendes Resultat:

Bestimmung des C- und H-Gehaltes.

0,1536 gr Substanz gaben 0,3695 gr CO_2 und 0,0507 gr H_2O d. i. für $C_{20}H_{14}O_7$:

gefunden:	berechnet:
C = 65,61%	65,57%
H = 3,70%	3,82%.

Spaltung des α-benzoylorthocarbonsäure-β-methyl-Umbelliferons durch Kalischmelze.

6 gr α-benzoyl-o-carbonsäure-β-methyl-Umbelliferon werden in kleinen Portionen mit der vier- bis fünffachen Menge Ätzkali und wenig Wasser zusammengeschmolzen und die Masse 6—8 Minuten auf ca. 180—190° gehalten. Hierauf löst man die Schmelze unter Erwärmen in wenig Wasser auf und stumpft die wässerigalkalische Flüssigkeit zum grössten Teil mit Salzsäure ab und leitet Kohlensäure bis zur Sättigung ein. Nun schüttelt man die Flüssigkeit wiederholt mit Äther aus, wodurch Resorcin und Resacetophenon in Lösung gehen. Die wässerige und ätherische Lösung werden durch Ablassen im Scheidetrichter von einander getrennt und letztere durch ein trockenes Filter hindurchlaufen gelassen und dann zur völligen Entfernung des vom Äther aufgenommenen Wassers sorgfältig über Chlorcalcium getrocknet. Es bleibt nach dem Abdestillieren des Äthers ein öliger Rückstand übrig, der nach einiger Zeit fest wird. Derselbe wird dann dreimal mit wenig eiskaltem Wasser ausgelaugt, wodurch das Resorcin in Lösung geht, welches nach dem Verdampfen des Wassers wieder zurückbleibt und aus absolutem Äther in schönen Krystallen erhalten werden kann und durch seinen Schmelzpunkt und die Lackmoïdreaktion als solches nachgewiesen wird.

Der Rückstand, welcher aus Resacetophenon besteht, wird aus Wasser unter Zusatz von etwas Tierkohle umkrystallisiert. Man erhält dadurch gelbe feine Nadeln, die den verlangten Schmelzpunkt 142—143° zeigen. Die Ausbeute reichte nicht aus, um eine Analyse ausführen zu können.

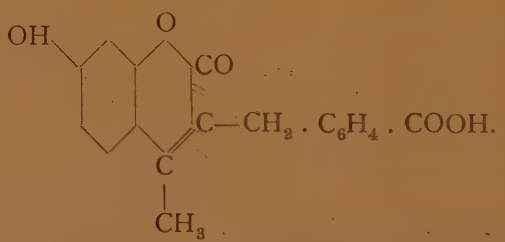
Die kohlensaure Lösung, die nach der Entfernung von Resacetophenon noch Phtalsäure und Essigsäure enthält, wird mit verdünnter Salzsäure versetzt, wodurch Phtalsäure ausfällt, die aus heissem Wasser unter Zusatz von etwas Tier-

kohle umkrystallisiert den verlangten Schmelzpunkt von ca. 213° zeigt, der jedoch nicht genau zu beobachten ist. Eine Probe des Körpers sublimiert beim Erhitzen im Reagenzrohre.

Durch Neutralisation des Filtrates mittelst Natriumkarbonatlösung und Verdampfen der Flüssigkeit auf dem Wasserbade hinterbleibt ein rötlich gefärbter Rückstand, dem man nach dem Pulverisieren durch Ausziehen mit heissem, absolutem Alkohol das Natriumacetat entziehen kann. Verdampft man nun die alkoholische Lösung zur Trockene und erhitzt einen kleinen Teil des rötlich gefärbten Rückstandes im Reagenzrohre mit arseniger Säure, so erkennt man an dem dabei auftretenden erstickenden Geruch nach Kakodyl, dass Natriumacetat vorliegt.

Somit kann man durch das Vorhandensein von Resorcin, Resacetophenon, Phtalsäure und Essigsäure nachweisen, dass der Körper die angegebene Strukturformel besitzt.

α-benzoylorthocarbonsäure-β-methyl-Umbelliferon.



Die Kondensation von 5 gr Benzylacetessigester-o-carbonsäure mit 2,2 gr Resorcin kann in analoger Weise ausgeführt werden, wie dies bei den vorhergehenden Kondensationen beschrieben worden ist.

Schon während des Einleitens von trocknem Salzsäuregas in die eisessigsaure Lösung fällt ein rötlich gefärbter, krystallinischer Körper aus, der nach dem Auswaschen mit Wasser weiss wird und aus Alkohol in kleinen weissen Nadeln umkrystallisiert werden kann, und dessen Schmelzpunkt

bei 283° liegt. Aus Eisessig wird das α-benzyl-o-carbonsäure-β-methyl-Umbelliferon in hexagonalen Prismen erhalten; jedoch ist letzteres Lösungsmittel nicht besonders geeignet, den Körper zur Analyse umzukrystallisieren, da ihm Eisessig leicht anhaften bleibt und schwer davon zu trennen ist.

In verdünnten Alkalien löst sich der Körper mit prachtvoll blauer Fluoreszenzerscheinung und fällt auf Säurezusatz unverändert wieder aus. Seine Analyse bestätigt obige Formel.

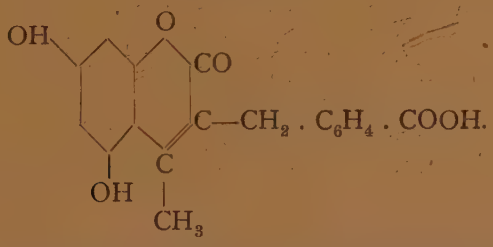
Bestimmung des C- und H-Gehaltes.

I. 0,1856 gr Substanz gaben 0,4717 gr CO_2 und 0,0773 gr H_2O
II. 0,1582 gr Substanz gaben 0,4037 gr CO_2 und 0,065 gr H_2O

d. i. für $C_{18} H_{14} O_5$:

	gefunden:		berechnet:
	I.	II.	
C =	69,31%	69,59%	69,68%
H =	4,66%	4,60%	4,52%.

α-benzylorthocarbonsäure-β-methyl-5-oxy-Umbelliferon.



In die Lösung von 2 gr Benzylacetessigesterorthocarbonsäure und 1,1 gr Phloroglucin in der entsprechenden Menge Eisessig leitet man gut getrocknetes Salzsäuregas in langsamem Strome ein. Auch hier fällt nach einiger Zeit das Kondensationsprodukt, das α-benzyl-o-carbonsäure-β-methyl-5-oxy-Umbelliferon, krystallinisch aus und kann ebenfalls aus Alkohol umkrystallisiert werden. Sein Schmelzpunkt kann auf die gewöhnliche Weise nicht bestimmt werden, da die

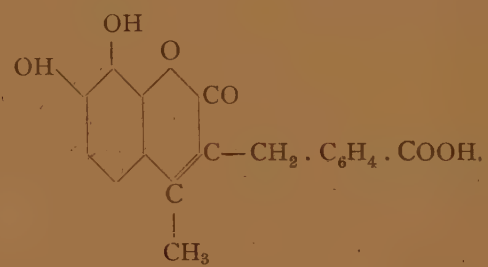
Schwefelsäure vorher ins Sieden gerät; er liegt über 300°. Der Körper löst sich ebenfalls in Alkohol, Eisessig und Aceton, ist dagegen unlöslich in Wasser, Äther, Ligroïn und Benzol. Seine alkalische Lösung fluoresziert nicht.

Bestimmung des C- und H-Gehaltes.

0,1628 gr Substanz gaben 0,3947 gr CO_2 und 0,0676 gr H_2O d. i. für $C_{18}\ H_{14}\ O_6$:

gefunden:	berechnet:
C = 66,12%	66,25%
H = 4,65%	4,29%

α-benzylorthocarbonsäure-β-methyl-Daphnetin.



Auch die Kondensation von 3 gr Benzylacetessigester-o-carbonsäure mit 1,6 gr Pyrogallol in 25 cbcm Eisessig geht in analoger Weise vor sich. Nach einigem Einleiten von trockenem Salzsäuregas fällt ein gelblich gefärbter, krystallinischer Körper aus. Verdünnt man das Gemisch mit Wasser und lässt über Nacht in einem kalten Raume stehen, so scheidet sich noch eine grössere Menge weisser Nadeln ab. Die Ausbeute ist auch hier eine sehr gute.

Der Körper, der ein α-benzyl-o-carbonsäure-β-methyl-Daphnetin ist, löst sich in Alkohol, Eisessig und Aceton und kann aus den beiden ersteren Lösungsmitteln leicht in schönen, büschelförmig geordneten analysenreinen, weissen Nadeln umkrystallisiert werden. Unlöslich ist der Körper in Wasser,

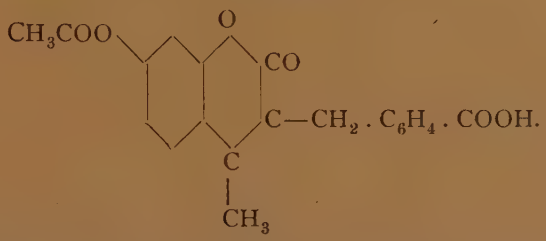
Äther, Ligroïn und Benzol. Sein Schmelzpunkt liegt bei 259—260°, und seine Analysenresultate sind folgende:

Bestimmung des C- und H-Gehaltes.

0,1636 gr Substanz gaben 0,3963 gr CO_2 und 0,0687 gr H_2O d. i. für C_{18} H_{14} O_6:

gefunden:	berechnet:
C = 66,06%	66,25%
H = 4,70%	4,29%

α-benzylorthocarbonsäure-β-methyl-Umbelliferonacetat.



Behandelt man 1 gr α-benzyl-o-carbonsäure-β-methyl-Umbelliferon auf die schon früher beschriebene Weise mit Eisessig und Essigsäureanhydrid, so fällt auf Zusatz von etwas Wasser nach einiger Zeit ein schön krystallinischer Körper aus, der aus Eisessig umkrystallisiert einen Schmelzpunkt von 247° zeigt.

Das so entstandene α-benzyl-o-carbonsäure-β-methyl-Umbelliferonacetat ist unlöslich in Wasser, löslich dagegen in Eisessig, Aceton, Essigäther.

Seine Analyse liefert folgendes Resultat:

Bestimmung des C- und H-Gehaltes.

0,1122 gr Substanz gaben 0,2796 gr CO_2 und 0,0461 gr H_2O d. i. für C_{20} H_{16} O_6:

gefunden:	berechnet:
C = 67,96%	68,18%
H = 4,60%	4,54%

Aufspaltung des α-benzylorthocarbonsäure-β-methyl-Umhelliferons durch 10prozentige Kalilauge.

5 gr α-benzyl-o-carbonsäure-β-methyl-Umbelliferon werden in einem grösseren Rundkolben mit 150 cbcm 10prozentiger Kalilauge am Rückflussrohre so lange gekocht, bis die Fluoreszenzerscheinung aufgehört hat. Nach dem Erkalten stumpft man die Flüssigkeit zum grössten Teil mit Salzsäure ab und übersättigt sie hierauf mit Kohlensäure. Das Resorcin wird dann durch wiederholtes Ausäthern entfernt und auf die früher beschriebene Weise charakterisiert.

Die doppeltkohlensaure Lösung wird nun nach der Konzentration auf dem Wasserbade mit verdünnter Salzsäure versetzt, wodurch Benzylaceton-o-carbonsäure ausgefällt wird, die nach dem Umkrystallisieren aus heissem Wasser unter Anwendung von Tierkohle in feinen weissen Nadeln erhalten wird, die den verlangten Schmelzpunkt 114° zeigen und die von C. Bülow[1]) angegebenen Eigenschaften besitzen.

Ausserdem bestätigt eine Analyse des Körpers das Vorhandensein von Benzylaceton-o-carbonsäure, und ist somit der Beweis erbracht, dass ein Umbelliferonderivat vorliegt, da dieselben, wie v. Pechmann[2]) am β-methyl-Umbelliferon gezeigt hat, beim Erhitzen mit Kalilauge unter vollständiger Abspaltung der Seitenkette Resorcin liefern.

Bestimmung des C- und H-Gehaltes.

0,096 gr Substanz gaben 0,241 gr CO_2 und 0,0556 gr H_2O d. i. für C_{11} H_{12} O_3:

gefunden:	berechnet:
C = 68,46%	68,74%
H = 6,48%	6,25%

1) Ann. 236.
2) Ber. 16b, 2122.

Aufspaltung desselben Körpers durch Verschmelzen mit festem Ätzkali.

Zum völligen Beweise der Struktur des α-benzyl-o-carbonsäure-β-methyl-Umbelliferons werden 6 gr desselben auf dieselbe Weise, wie dies beim α-benzyl-o-carbonsäure-β-methyl-Umbelliferon angegeben worden ist, mit der vier- bis fünffachen Menge Ätzkali verschmolzen und einige Zeit auf 285—290° erhitzt und wie bekannt weiter behandelt.

Die ätherische Lösung enthält wieder Resorcin und Resacetophenon, die nach den bekannten Methoden nachgewiesen werden können.

Die doppelkohlensaure Lösung wird mit verdünnter Salzsäure versetzt und mehrmals mit Äther ausgeschüttelt, wodurch die Toluylsäure in Lösung geht, die nach dem Verdunsten des Äthers zurückbleibt und aus heissem salzsäurehaltigem Wasser unter Anwendung von Tierkohle in Form von weissen Nadeln erhalten wird und nun den verlangten Schmelzpunkt von 102° zeigt. Die Ausbeute war zu gering, um den Körper weiter charakterisieren zu können.

Dass sich Essigsäure gebildet hat und in der von der Toluylsäure befreiten Lösung als Natriumacetat vorhanden ist, wird wieder auf die früher beschriebene Methode nachgewiesen und an der Kakodylreaktion erkannt.

Somit ist auch bei dem α-benzylorthocarbonsäure-β-methyl-Umbelliferon an dem Auftreten von Resorcin, Resacetophenon, Toluylsäure und Essigsäure, beim Verschmelzen mit Ätzkali, der deutliche Beweis erbracht, dass dem Körper die aufgestellte Konstitutionsformel zukommt, dass also wirklich ein Cumarinderivat entstanden ist.

Inhalts-Übersicht.

Einleitung 5
Theoretischer Teil 6
Darstellung des Phtalylacetessigesters 6
Einwirkung von Phenylhydrazin auf Phtalylacetessigester 7
Verhalten des Phtalylacetessigesterphenylhydrazons beim Erhitzen mit Schwefelsäure, Eisessig und Essigsäureanhydrid 8
Verhalten des Phtalylacetessigesterphenylhydrazons gegen Barytwasser und Kalilauge 8
Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Phtalylacetessigester 9
Einwirkung von Hydroxylaminchlorhydrat auf Phtalylacetessigester . . . 10
Einwirkung von Semikarbazidchlorhydrat auf Phtalylacetessigester . . . 11
Verhalten des Kalisalzes vom Phtalylacetessigester gegen Säuren . . . 12
Darstellung der Benzylacetessigesterorthocarbonsäure 13
Verhalten derselben beim Kochen mit verdünnten Säuren 13
Einwirkung von Hydrazinhydrat auf die Benzylacetessigesterorthocarbonsäure 14
Einwirkung von Hydroxylaminchlorhydrat 15
Einwirkung von Semikarbazidchlorhydrat 15
Kondensation von Phtalylacetessigester mit Resorcin 17
Acetylderivat des α-benzoyl-o-carbonsäure-β-methyl-Umbelliferons . . . 20
Aufspaltung des α-benzoyl-o-carbonsäure-β-methyl-Umbelliferons durch schmelzendes Ätzkali 21
Kondensation von Phtalylacetessigester mit Phloroglucin 23
Kondensation desselben mit Pyrogallol 24
Kondensation der Benzylacetessigester-o-carbonsäure mit Resorcin . . . 24
Acetylderivat des α-benzyl-o-carbonsäure-β-methyl-Umbelliferons . . . 26
Aufspaltung des α-benzyl-o-carbonsäure-β-methyl-Umbelliferons mit 10 prozentiger Kalilauge 26
Aufspaltung desselben Körpers durch schmelzendes Ätzkali 28
Kondensation der Benzylacetessigester-o-carbonsäure mit Phloroglucin . . 29
Kondensation derselben mit Pyrogallol 29
Experimenteller Teil 31
Darstellung des Ausgangsmaterials 31
Verhalten des Phtalylacetessigesters beim Erhitzen mit Schwefelsäure, Eisessig und Essigsäureanhydrid 32

Verhalten des Phtalylacetessigesters gegen Barytwasser 33
Verhalten desselben gegen 30 prozentige Kalilauge 34
Phtalylacetessigesterhydrazon 34
Phtalyloximacetessigesteroxim 35
4-phtalyl-5-methyl-Isoxazolon 36
Phtalylsemikarbazonacetessigestersemikarbazon 38
Titration des Phtalylsemikarbazonacetessigestersemikarbazons mit $^1/_{10}$ n Kalilauge 39
Phtalylacetessigestersemikarbazon 40
Verhalten des Kalisalzes vom Phtalylacetessigester gegen Säuren . . . 41
Verhalten der Benzylacetessigester-o-carbonsäure beim Kochen mit verdünnten Säuren 42
4-benzyl-o-carbonsäure-5-methyl-Pyrazolon 43
4-benzyl-o-carbonsäure-5-methyl-Isoxazolon 44
2-carbonamid-4-benzyl-o-carbonsäure-5-methyl-Pyrazolon 45
α-benzoyl-o-carbonsäure-β-methyl-Umbelliferon 47
α-benzoyl-o-carbonsäure-β-methyl-5-oxy-Umbelliferon 48
α-benzoyl-o-carbonsäure-β-methyl-Daphnetin 49
α-benzoyl-o-carbonsäure-β-methyl-Umbelliferonacetat 50
Aufspaltung des α-benzoyl-o-carbonsäure-β-methyl-Umbelliferons durch Kalischmelze 51
α-benzyl-o-carbonsäure-β-methyl-Umbelliferon 52
α-benzyl-o-carbonsäure-β-methyl-5-oxy-Umbelliferon 53
α-benzyl-o-carbonsäure-β-methyl-Daphnetin 54
α-benzyl-o-carbonsäure-β-methyl-Umbelliferonacetat 55
Aufspaltung des α-benzyl-o-carbonsäure-β-methyl-Umbelliferons durch 10prozentige Kalilauge 56
Aufspaltung desselben Körpers durch festes Ätzkali 57